 <p>ministère éducation nationale</p>	<p>Secrétariat Général</p> <p>Direction générale des ressources humaines</p> <p>Sous-direction du recrutement</p>	<p>MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE</p>
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------

Concours du second degré – Rapport de jury

Session 2008

AGRÉGATION

Externe

Sciences Physiques Option chimie

**Rapport de jury présenté par Christophe IUNG
Professeur des universités
Président de jury**

Les rapports des jurys des concours sont établis sous la responsabilité des présidents de jury

COMPOSITION DU JURY

M. Christophe IUNG	Professeur des Universités Président du jury
Mme Isabelle MALFANT	Professeur des Universités Vice-président du jury
M. Robert LE GOFF	Inspecteur d'académie - Inspecteur pédagogique régional Vice-président du jury
Mme Valérie ALEZRA	Maître de conférences
Mme Catherine CHARDON	Professeur de chaire supérieure
Mme Hélène COMBEL	Inspectrice d'académie - Inspectrice pédagogique régionale
M. Rémi DEJEAN DE LA BÂTIE	Professeur de chaire supérieure
Mme Corinne GAUTHIER	Professeur agrégé hors classe
M. Frédéric GENIET	Maître de conférences
M. Luc MARTEL	Professeur de chaire supérieure
Mme Marine LE VASSOR D'YERVILLE	Maître de conférences
Mme Christiane PARENT	Inspectrice d'académie - Inspectrice pédagogique régionale
M. Olivier PARISEL	Chargé de Recherche
Mme Isabelle PARROT	Maître de conférences
M. Pascal PONTY	Professeur de chaire supérieure
Mme Catherine RIPERT	Professeur agrégé hors classe
Mme Anne ZAPARUCHA	Professeur des Universités

RENSEIGNEMENTS STATISTIQUES

Nombre de postes offerts au concours :	45
Nombre de candidats inscrits :	710
Nombre de candidats présents à l'épreuve écrite A:	295
Nombre de candidats présents à l'épreuve écrite B :	278
Nombre de candidats présents à l'épreuve écrite C :	275
Nombre de candidats admissibles aux épreuves orales :	96
Nombre de candidats admis :	45
Moyenne sur 20 du premier candidat admissible :	20
Moyenne sur 20 du dernier candidat admissible :	8,5
Moyenne sur 20 des candidats admissibles :	10,9
Epreuve A :	10,7
Epreuve B :	10,8
Epreuve C :	11,1
Moyenne sur 20 du premier candidat admis :	17,7
Moyenne sur 20 du dernier candidat admis :	9,8
Moyenne sur 20 des candidats admis :	
Leçon de chimie :	11,6
Leçon de physique :	12,5
Montage de chimie :	12,3

ORIGINE DES CANDIDATS ADMISSIBLES

Élèves des Écoles normales supérieures :	27
Étudiants :	53
Professeurs certifiés titulaires, stagiaires ou en report de stage :	12
Divers :	4

ORIGINE DES CANDIDATS ADMIS

Élèves des Écoles normales supérieures :	23
Étudiants :	20
Professeurs certifiés titulaires, stagiaires ou en report de stage :	2
Divers :	0

RÉPARTITION PAR SEXE

	Admissibles	Admis
Femmes	60	26
Hommes	36	19

INTRODUCTION RAPPORT DE SYNTHÈSE DU PRÉSIDENT DU JURY

La trame de ce rapport actualise celle du rapport dédié à la session précédente. Les éléments rapportés sont en effet largement pérennes.

La session 2008 de l'agrégation externe de sciences physiques et chimiques option chimie s'est déroulée dans des conditions respectant les dispositions législatives et réglementaires relatives aux concours de recrutement de la fonction publique de l'État et conformément aux règles jurisprudentielles afférentes aux procédures des concours. Toutes les dispositions prises avaient été explicitées lors des rencontres annuelles successives organisées par le président du jury à l'intention des centres de préparation (la dernière en date : le 8 octobre 2007). Ces rencontres permettent d'actualiser les appréciations réciproques portées sur les modalités pratiques du concours et sur la préparation des candidats ; mais plus largement elles permettent des échanges sur des questions générales comme l'immersion des enseignements universitaires dans le cadre européen communément appelé LMD. Désormais les intitulés des thèmes et leçons proposés portent la référence à un niveau d'enseignement précisé : L (cursus licence), CPGE (classe préparatoire aux grandes écoles), STS (section de techniciens supérieurs), classes de lycée. Dans le cas du cursus Licence (L), le jury accepte tout niveau d'exposé pouvant être traité dans les niveaux L1, L2, L3 à la condition forte que les pré requis soient clairement définis et posés, que les développements soient maîtrisés et cohérents avec le niveau déclaré. Il ne s'agit nullement de « monter » artificiellement le niveau théorique de l'exposé sans démontrer la meilleure maîtrise des fondements scientifiques sous-jacents.

Cette session s'est déroulée au lycée Henri IV situé à Paris 23 rue Clovis dans le cinquième arrondissement, suivant des modalités voisines de celles de la précédente session. L'équipe de direction de cet établissement doit être remerciée pour sa disponibilité et la qualité de son engagement.

Les candidats ont été accueillis, pour l'opération rituelle et renouvelée de tirage au sort, en trois séries. Cette prise de contact avait en particulier pour objet de placer les candidats dans les meilleures conditions psychologiques pour aborder leurs épreuves des jours suivants ; elle a aussi permis au président de jury et à l'équipe d'encadrement de tracer devant les candidats les perspectives de recrutement et les modalités de l'évaluation mise en œuvre pour opérer ce recrutement. Il est en particulier précisé aux candidats admissibles que cette admissibilité constitue une première étape pouvant conduire soit à une admission immédiate soit une admission obtenue lors d'une future session. Le jury a en particulier remarqué les progrès considérables effectués par quelques candidats redoublants. **Nous avons également précisé lors de ce premier contact l'importance que nous accordons à la présence des candidats le jour de la proclamation des résultats. En effet, à l'issue de cette proclamation publique (moment difficile nerveusement auquel les candidats peuvent évidemment se soustraire), il leur est proposé de rencontrer les membres du jury afin**

de discuter de leurs prestations orales. Ces entretiens permettent, en particulier, aux étudiants non admis de comprendre les raisons de leur non-succès et ainsi de pouvoir préparer au mieux un futur succès. Ils permettent aux candidats de discuter de leur insertion dans l'Education nationale.

Les enjeux doivent être clairement perçus et ainsi, mieux relativisés. La connaissance de ces enjeux permet aux candidats d'aborder plus sereinement les épreuves du concours. La différence entre les deux notions d'examen et de concours doit être explicitée pour amener chaque candidat à intégrer l'idée que la compétition met en œuvre la comparaison des prestations individuelles et donc relativise celles-ci : toute autoévaluation à la fin d'une épreuve est vaine et tout « jugement » (ou plutôt opinion ...) porté par tel ou tel observateur extérieur au jury qui ne possède donc pas une vue globale des prestations est naturellement infondé, tronqué ou inadapté et ne porte donc aucun sens. Seul l'entretien avec le jury proposé aux candidats le jour de la proclamation permet de comprendre l'évaluation qui a été effectuée par le jury.

Le recrutement de professeurs qui auront en charge pendant une quarantaine d'années le développement de l'appétence scientifique des jeunes élèves et donc l'avenir de notre pays, n'est pas une démarche aisée. Il faut simultanément s'assurer de connaissances maîtrisées, mais déjà « presque mortes » et de la capacité de transmettre pendant de nombreuses années un message scientifique évolutif : à cet égard il est clair que l'on n'enseigne pas ce que l'on veut ni même ce que l'on peut mais que l'on enseigne aussi ce que l'on est. Il est aussi évident que la formation doit prendre son plein épanouissement en apprenant aux étudiants à penser. La classe doit toujours être considérée, y compris lors des épreuves d'agrégation, comme un corps vivant auquel on tente de communiquer un véritable enthousiasme et appétit de compréhension raisonnée du monde de la chimie et de ses applications. La technique « des documents fraîchement préparés » et l'usage des caméras flexibles ont définitivement remplacé le recours à des « transparents préconstruits » et souvent obsolètes. Les candidats doivent être persuadés que le jury n'a aucune idée préconçue sur aucune leçon ou montage : seul le respect du programme lorsqu'il s'agit d'une leçon sur programme devra être respecté.

La session 2008 a été placée, comme la précédente, sous la double approche d'une pratique de l'équité de traitement des candidats d'une part et d'autre part de l'expression d'une certaine éthique. Il appartient au président de jury de veiller au respect du principe d'égalité des candidats. Le respect de ce principe essentiel, qui est une conséquence du principe d'égalité d'accès aux emplois publics, s'impose tout particulièrement lors du déroulement des épreuves. Comme pour la précédente session, le président de jury a donc pris la décision de ne pas mettre à disposition des candidats tous les documents jugés non conformes à l'éthique du concours (voir jurisprudence). Les documents écartés possédaient, pour certains, un numéro ISBN mais cette qualité n'est pas suffisante au regard de l'équité de traitement des candidats. Il ne sera pas accepté qu'un candidat revendique l'utilisation du

matériel apporté par son centre de préparation si un matériel équivalent ayant une autre origine lui est fourni. Le service du concours a fourni systématiquement des calculatrices aux candidats en interdisant l'usage de machines personnelles dans les mémoires desquelles auraient pu être stockées des informations stratégiques et scientifiques.

Il faut rappeler que l'évaluation des candidats se fait dans le cadre d'un concours et non d'un examen. Etre admissible à un concours de ce niveau témoigne de réelles connaissances et compétences scientifiques. Lors des épreuves d'admission, le jury évalue la prestation des candidats à partir de leur intelligence des situations, leur capacité de réflexion, leur autonomie, leur esprit critique. L'échelle de notation va de zéro à vingt. La notation est principalement centrée sur les prestations spontanées des candidats. Ainsi, les interrogations du jury sont construites pour valoriser le candidat et non pour l'amener perfidement à dire des bêtises. Chacun a bien conscience du stress et du manque de lucidité souvent attachés à une situation d'oral à enjeu. Le métier de professeur et singulièrement celui de professeur de sciences physiques et chimiques n'est pas simple mais il ne tolère pas de prendre des libertés avec l'honnêteté scientifique : il faut toujours nous soumettre à l'expérience et aux exigences de ses résultats constatés. Les élèves ne porteront aucun respect au professeur qui adroitement ou maladroitement travestira la réalité des observations faites en classe et tordra cette réalité pour la rendre conforme à un modèle préconstruit et inadéquat. Les étudiants qui, par calcul ou désinvolture, se dispensent de rigueur et d'honnêteté sont lourdement pénalisés.

L'organisation et la surveillance des épreuves sont placées sous la responsabilité du président du jury. Toutes les dispositions prises visent à garantir la sérénité et le calme pour les candidats. En effet ce sont eux qui sont au cœur des préoccupations de l'équipe d'encadrement du jury. Les épreuves orales d'un concours ont en principe un caractère public, cela pour garantir l'impartialité du jury, et le public doit pouvoir y assister. Le candidat doit voir son droit à l'expression et à l'image protégé et cela interdit donc aux spectateurs de prendre des traces écrites, sonores ou filmées de la séance d'interrogation. Les candidats doivent d'ailleurs rester libres d'écrire ce qu'ils jugent utile au tableau.

Le président du jury peut limiter l'accès du public à la salle de concours (réponse jurisprudentielle). Ces mesures limitatives sont prises en fonction de considérations techniques (taille des salles...) et de la capacité de l'équipe d'encadrement à assurer le contrôle et le suivi des auditeurs.

Les candidats sont assistés d'une équipe technique dont ils ont loué eux-mêmes maintes et maintes fois la qualité et la disponibilité. L'assistance ne doit pas se comprendre comme un transfert de responsabilité : le candidat est seul responsable de ses préparations et prestations. Le personnel technique sait interpréter une demande de matériel si et seulement si celle-ci est conçue à partir des fonctionnalités et des spécificités techniques ou technologiques des appareils. La provenance géographique ou l'origine commerciale ne sont pas des critères d'identification retenus par le jury. Il est vital de se souvenir que le but d'un montage est avant tout de présenter des expériences et des mesures.

Dans les sciences physiques et chimiques la notion de sécurité est permanente qu'elle soit d'ordre chimique, électrique, environnemental, etc.. Le souci de cette sécurité doit être présent dans tous les

actes, y compris les actes réputés être élémentaires. Cela ne signifie pas que les candidats doivent être tétanisés par des questions relatives à ce champ car celles-ci garderont toujours un poids relatif. La meilleure éducation à la sécurité est celle de l'appréhension intelligente et raisonnablement anticipée des situations.

Tous les candidats ont été reçus au cours de leur session par un vice président ou par le président. Des qualités aussi simples et évidentes que convivialité, respect des règles et des autres, courtoisie, politesse sont montrées par la quasi-totalité des candidats. Un petit nombre d'entre eux a traversé, en cours de préparation, un moment de désarroi ou de découragement. Dans chaque cas le personnel technique a tenté de persuader le candidat de surmonter son stress et a fait appel à un vice-président.

La vie ne commence pas seulement avec l'admissibilité et elle ne se termine ni avec l'admission immédiate ni avec une admission retardée. La science se construit tous les jours et le chantier mérite que de plus en plus de jeunes femmes et de jeunes hommes s'y engagent.

L'image que tous les acteurs de cette session de l'agrégation de chimie ont tenté de donner est justement une image porteuse des vertus cardinales liées à la Science : modestie, humilité et honnêteté scientifique.

Je remercie tous ceux, au premier rang desquels les candidats, qui ont apporté leur concours à cette entreprise réussie.

TEXTES DE RÉFÉRENCE POUR LA PRÉPARATION DU CONCOURS

Les épreuves sont déterminées selon l'arrêté du 4 septembre 1997 paru au J.O. du 30 Septembre 1997.

Le BOEN spécial n°4 du 29 mai 2008 précise que le programme paru au BOEN spécial n°5 du 19 mai 2005 est reconduit pour la session 2009 de l'agrégation externe de sciences physiques option chimie.

ÉPREUVES D'ADMISSIBILITÉ

Les épreuves ont eu lieu les 15, 16 et 17 avril 2008

RAPPORT SUR L'ÉPREUVE ÉCRITE A

par

Mmes V. ALEZRA, C. CHARDON, I. PARROT, A. ZAPARUCHA

Le jury souhaite par ce rapport aider les futurs candidats à préparer l'épreuve de chimie organique. Le présent rapport fait état de remarques qui apparaissaient déjà dans les rapports des années précédentes. Nous ne pouvons que conseiller aux futurs candidats d'étendre leur lecture aux rapports antérieurs.

L'épreuve de chimie A 2008 est composée de deux parties indépendantes. La première partie traite tout d'abord de nombreux aspects de la chimie du bore. Après des considérations générales, RMN, spectrométrie de masse, le sujet aborde de manière graduelle la réaction d'hydroboration, suivie d'une oxydation ou d'une protolyse. Des aspects de stéréochimie sont étudiés à l'aide d'analyses en spectroscopie RMN. Des réactions impliquant les allylboronates et les crotylboronates ainsi que les modèles correspondants sont ensuite abordés. Les résultats en découlant ont été utilisés pour la synthèse de la (-)-salicylhalamide A, un antitumoral naturel.

La deuxième partie aborde la synthèse énantiosélective de la quinine. Elle met en jeu des étapes conventionnelles de synthèse (lactonisation, oxydation de Swern, réaction de métathèse, réduction de Staudinger, réaction de Mitsunobu, ...).

Dans un premier temps, les remarques sont générales et communes aux deux parties, puis dans un second temps, elles sont spécifiques de l'épreuve du problème 2008 mais n'en sont pas moins importantes.

Nous rappelons que le jury attend des candidats des réponses claires et concises aux questions posées. L'écriture des mécanismes réactionnels requiert une grande rigueur : chaque étape doit être indiquée, même les étapes de prototropie et les étapes acido-basiques, avec le symbolisme de Lewis et les flèches courbes décrivant les déplacements électroniques. Il est indispensable d'indiquer précisément quelles étapes d'un mécanisme, ou quelle transformation sont équilibrées ou totales.

De nombreuses équations de réaction modélisant les transformations étudiées sont demandées. Elles n'ont eu que peu de succès auprès des candidats qui omettent de faire intervenir certains réactifs ce qui modifie la stœchiométrie de l'équation de réaction.

Le concours de l'agrégation n'est pas une épreuve de vitesse mais une épreuve d'efficacité et de compétence et en aucun cas la rapidité ne doit se faire au détriment de la rigueur.

L'attribution des vibrations de valence pour un signal infrarouge doit être précise. S'il n'existe pas d'ambiguïté pour la vibration de la liaison O-H, il n'en est pas de même pour celle de la liaison C=O. A défaut de la proposition d'une structure, la nature de la fonction doit être impérativement précisée (carbamate, ester, amide, ...).

Lorsque la configuration d'un centre stéréogène est demandée comme c'était le cas pour la (-)-salicylhalamide A de la première partie, ou pour le composé E de la seconde partie, le classement des groupes par ordre de priorité doit être précisé en utilisant la numérotation donnée, comme cela est

demandé dans l'énoncé. Lorsque l'énoncé demande de préciser la stéréochimie d'un composé, la représentation proposée doit permettre de rendre compte de la stéréochimie de tous les centres stéréogènes de la molécule.

Par ailleurs, le jury a de nombreuses fois noté la confusion entre énantiomères et diastéréoisomères, ainsi qu'un manque de rigueur dans les représentations de type Cram ou Newman. Certains candidats ont des difficultés à réaliser une projection de Newman en respectant les angles de liaisons et la stéréochimie des structures à représenter.

Plus précisément dans les parties traitant de la régiosélectivité et de la stéréochimie de l'hydroboration, le jury regrette d'avoir vu trop souvent mal traités les mécanismes d'hydroboration et d'oxydation ou de protolyse (qui le suivent) et notamment le fait que le borane apporte formellement trois hydrures. L'état de transition est parfois mal écrit et insuffisamment utilisé pour répondre précisément aux questions suivantes concernant la régiosélectivité. La partie concernant les allyl- et crotyl-boronates a été peu traitée, bien que les questions soient progressives. Les notions de réaction diastéréosélectives et énantiosélectives posent des problèmes : des modèles classiques de sélectivité comme Felkin-Ahn, Zimmerman-Traxler ou équivalents devraient être maîtrisés par les candidats.

La synthèse de la (-)-salicylhalamide A reprenait la réaction des crotylboronates ainsi que des étapes classiques, en particulier la réaction de métathèse des oléfines avec le catalyseur de Grubbs. La chimie des organométalliques est une chimie d'échanges. Le mécanisme réactionnel doit donc mettre en évidence les échanges de ligands et les transformations des différents complexes organométalliques au cours du cycle catalytique. Donner un mécanisme réactionnel de la métathèse en écrivant [Ru] pour désigner une partie du complexe est sans intérêt. Il est regrettable de constater le peu de connaissance des candidats sur cette transformation essentielle couronnée par un prix Nobel.

La deuxième partie donnait un exemple de synthèse énantiosélective : la synthèse de la quinine.

Le nom des différents types d'hétérocycles présents dans la quinine est souvent mal connu. Il ne faut pas oublier que l'azote peut également être un centre stéréogène et que les cycles peuvent empêcher certaines rotations.

La description du montage Dean-Stark et du suivi par CCM doit être succincte, précise, faisant apparaître les terminologies appropriées et attendues.

Dans l'ensemble, des mécanismes complexes tels que l'oxydation de Swern ou la réaction de Mitsunobu sont bien connus mais un mécanisme aussi courant que l'estérification catalysée en milieu acide (ici, il s'agissait de la lactonisation en composé A) se doit d'être parfaitement maîtrisé.

La protection d'une fonction alcool par un dérivé silylé est une méthode classique, peu de candidats écrivent le mécanisme correctement. La base associée (imidazole dans la deuxième partie) joue dans un premier temps un rôle de nucléophile et ensuite un rôle de base.

Comme les années précédentes, l'épreuve comportait deux parties indépendantes mais cette année seule la première partie faisait l'objet d'une étude mécanistique.

Le jury a eu la satisfaction de constater que nombre de candidats avaient tenu compte des remarques des rapports antérieurs et de corriger des copies d'excellente qualité. Il félicite les candidats qui ont

montré lors de cette épreuve une connaissance étendue en chimie organique mais aussi des qualités de transmissions du savoir par des réponses claires et précises et des explications concises. Ces qualités sont indispensables pour le métier qu'ils se destinent à pratiquer.

Il espère, par ailleurs, que ce présent rapport pourra aider les futurs candidats à progresser dans la forme à défaut de le faire dans le fond.

RAPPORT SUR L'ÉPREUVE ÉCRITE B

par

Mmes C. PARENT, M. LE VASSOR D'YERVILLE, MM F. GENIET et P. PONTY

Le sujet de cette session abordait quelques aspects de la physique du globe terrestre, mobilisant de nombreuses parties du programme (électrostatique, gravitation, mécanique, conduction thermique, optique, induction électromagnétique et filtrage).

De façon générale, les questions de base du cours y ont été souvent bien traitées.

Si un bon tiers des copies ont comporté assez peu d'erreurs, les confusions dans les relations trigonométriques ont, par contre, été trop fréquentes. De même, l'algébrisation n'a pas toujours été maîtrisée (en particulier dans les parties A et B).

Les quelques remarques qui suivent ont pour but d'aider les candidats des sessions futures dans leur préparation.

La partie A proposait l'étude du champ de gravitation, dans le cadre de plusieurs modèles de la Terre (modèle uniforme et modèle à deux enveloppes).

La partie du cours d'électrostatique abordée dans les questions 1.1.1 à 1.1.10 a été en général bien traitée à quelques exceptions près. Nous avons souvent rencontré un manque de rigueur ou des omissions dans les considérations de symétrie précédant l'application du théorème de Gauss. De même, la justification de $V=V(r)$ avant le calcul du potentiel a souvent été oubliée.

La démonstration de l'orthogonalité des lignes de champ avec les surfaces équipotentielles n'a été fournie qu'assez rarement.

Questions 1.2.2.a et 1.2.2.b Certains candidats ont oublié le signe indiquant que la force gravitationnelle est attractive.

Question 1.2.6.b Il fallait expliquer pourquoi le mouvement, dans le référentiel géocentrique, d'un satellite géostationnaire est nécessairement circulaire uniforme, et dans le plan équatorial.

Question 1.2.7.a L'application de la formule de Taylor limitée à l'ordre 1 donnait le résultat.
Question 1.2.7.b Il fallait utiliser la continuité du champ (donc de la dérivée de V), pour affirmer la validité de l'expression pour $r < R_T$.

Questions 2.1 à 2.3 L'analyse de la nature circulaire uniforme du mouvement permettait d'obtenir aisément la valeur de l'accélération.

Question 2.5 Très peu de candidats ont pensé à introduire la circulation pour intégrer ; affirmer que le gradient de P est nul sur une surface isobare est faux.

La partie B proposait l'étude de la répartition de température dans la lithosphère.

Question 1.1 La loi de Fourier et le sens du transfert thermique sont bien connus et compris.

Question 2.1 L'établissement rigoureux du bilan énergétique n'a été que rarement rencontré; ce type de bilan semble familier aux candidats mais les justifications semblent peu maîtrisées, et les signes aléatoires.

Questions 2.2 et 3.1 Des considérations d'homogénéité auraient permis d'éviter quelques erreurs de calcul. Le traitement correct de la question 3.1 a été très rare (erreurs de signes ou non-respect des conditions aux limites)

Dans la partie C, le sujet montrait comment, par une démarche analogue à celle de l'optique géométrique, l'étude des temps de propagation des ondes sismiques permet de «sonder» l'intérieur de la Terre.

Questions 2.1 à 2.4 Les lois de Descartes et le phénomène de réflexion totale sont bien connus ; rappelons toutefois qu'on a deux lois de Descartes pour la réflexion et deux pour la réfraction. La question 2.4 a été souvent bien traitée (malgré des erreurs d'inattention dans les applications des formules de base de la trigonométrie et quelques oublis du changement de vitesse de l'onde conique le long de l'interface)

Question 3.3.2 Le principe du retour inverse est toujours valable ; il ne suffisait donc pas à assurer, à lui seul, la symétrie du rai.

La partie D étudiait le principe de fonctionnement de certains sismomètres, ainsi que leur optimisation.

Dans la question préliminaire, la nature galiléenne du référentiel géocentrique a semblé poser problème lors du séisme ; celui-ci n'amenait pourtant que des actions internes au système Terre.

Question 1.1 Quelques candidats ont trouvé un ressort comprimé par le poids de la masse suspendue....

Question 1.3 De fréquents "trucages" pour arriver au résultat donné par l'énoncé (disparition du poids dans l'application du théorème du centre d'inertie, suivie d'une élimination délibérée de la longueur au repos) ; environ la moitié des candidats ont oublié d'utiliser le résultat établi à la question 1.1.

Question 1.4.2 L'analyse dimensionnelle de l'équation différentielle permettait aisément d'éviter une unité compliquée pour la pulsation propre... et pour le facteur de qualité !

Questions 1.5.2 et 1.6.1 La forme des solutions de l'équation différentielle est souvent mal connue.

Question 1.7.2 Le plus souvent, la méthode permettant le découplage entre l'amplitude et le déphasage est bien maîtrisée ; attention, toutefois : un déphasage n'est pas toujours un arc tangente !

Question 2.1.1 En langage courant de physicien, les angles s'expriment en radian (on réfléchira utilement au pourquoi de la chose...), mieux vaut donc éviter des formules du type « $90^\circ - \theta$ ».

Questions 2.1.4 à 2.1.7 L'établissement de l'énergie potentielle a été assez bien réalisé. Très peu de candidats ont reconnu un équilibre indifférent, dans la question 2.1.5.

Les questions 2.1.8 à 2.2.2 n'ont été que rarement traitées.

Questions 3.1 à 3.3.1 Beaucoup d'erreurs de signes ont été commises.

Question 3.5.1 Bien que située en fin de sujet, cette question a assez souvent été traitée (quasiment toujours par le théorème de Millman), mais avec de fréquentes erreurs de calcul.

Enfin, nous avons eu le plaisir de corriger quelques très bonnes copies (remarquables, pour certaines) ; que leurs auteurs en soient ici félicités.

RAPPORT SUR L'ÉPREUVE ÉCRITE C

par

Mmes C. GAUTHIER, I. MALFANT et MM L. MARTEL, O. PARISEL

Le jury souhaite par ce rapport aider les futurs candidats à préparer l'épreuve de chimie générale. Le présent rapport fait état de remarques qui apparaissaient déjà dans les rapports des années précédentes. Nous ne pouvons que conseiller aux futurs candidats d'étendre leur lecture aux rapports antérieurs.

La première partie sur la désulfuration des gazoles abordait l'étude de différents types de réacteurs chimiques. Elle a été dans l'ensemble assez mal traitée, voire maltraitée, par les candidats qui n'ont pas vraiment réussi à se détacher des études cinétiques habituellement menées dans des réacteurs fermés parfaitement agités (RPAF).

Dans un premier temps l'étude de différents réacteurs était proposée. En général, l'étude du RPAF n'a pas présenté de difficultés. La méthode intégrale pour la détermination d'une loi de vitesse est connue mais le jury tient à rappeler que l'unité de la constante de vitesse doit être indiquée et en accord avec l'unité de temps utilisée pour sa détermination. Une régression linéaire n'a de sens que si le coefficient de corrélation est précisé et a une valeur absolue très proche de 1. Si une méthode graphique est utilisée, le plus grand soin doit être apporté au choix des échelles, qui doivent être clairement indiquées, et au report des points.

L'étude d'un réacteur parfaitement agité continu (RPAC) a mis en évidence la confusion d'un trop grand nombre de candidats entre durée de réaction dans un RPAF et temps de passage dans un RPAC. En assimilant ces deux grandeurs, l'étude cinétique de la même transformation chimique sur un composé unique dans deux réacteurs différents a conduit de nombreux candidats à affirmer que l'ordre d'une réaction chimique dépendait du réacteur utilisé ce qui a plongé le jury dans une grande perplexité. Cette même confusion a conduit à une réponse inadaptée à la détermination de la vitesse initiale. Le tracé de $[RS]_s = f(t)$ et l'extrapolation pour t tendant vers 0 ne convient pas ici puisque la seule grandeur accessible ici est le temps de passage τ et non le temps de réaction. De même, très rares ont été les candidats à évoquer la période d'induction pour l'application de l'approximation de l'état quasi stationnaire alors que dans un RPAC, un temps de passage trop court ne permet pas l'établissement du régime permanent. Le jury tient à préciser que l'approximation de l'état quasi stationnaire ne peut s'appliquer qu'à des intermédiaires réactionnels très réactifs c'est-à-dire des intermédiaires dont la formation est difficile et la disparition facile. Appliquer l'approximation de l'état quasi stationnaire consiste à écrire que la vitesse de formation de cet intermédiaire réactionnel est égale à sa vitesse de disparition. Le jury rappelle que, dans un système évoluant en régime permanent, toutes les dérivées temporelles des concentrations sont nulles et pas uniquement celles des espèces très réactives.

L'étude du réacteur piston (RP) a très rarement été réalisée dans son intégralité et même les premières questions ont rarement été traitées avec succès. Peu de candidats ont compris qu'un RP pouvait être assimilé à une succession de RPAF si bien que le débit volumique pouvait éventuellement

varier d'un point à l'autre du réacteur et que la concentration des réactifs et des produits dépendait de l'abscisse V' . Cela a conduit un bon nombre d'entre eux à proposer une même expression pour le temps de passage dans un RPAC et un RP ce qui n'est pas le cas. Cela les a aussi empêchés de mener à bien les dernières questions de cette partie qui mettaient en évidence les meilleures performances d'un RP.

La partie B a inspiré peu de candidats, la majorité d'entre eux ayant préféré aborder directement la partie C. Le principe de la conductimétrie est connu mais le jury a noté la difficulté rencontrée par les candidats pour exposer le principe en des termes clairs et précis mettant en exergue les points importants. Peu de candidats ont fait allusion à la diffusion interne et externe dans le mécanisme de la catalyse hétérogène qui est en général connu. La notion de promoteur est quant à elle assez mal maîtrisée. Les dernières questions ont donné lieu à des constatations de la part des candidats plutôt qu'à des interprétations ou des conclusions comme cela l'était demandé. Il est difficile d'affirmer sans calculs que la surface de contact est plus grande avec une granulométrie plus petite si la masse de catalyseur utilisée est elle aussi plus faible. Constaté que la masse du catalyseur ou la taille des grains n'a pas d'influence sur la variation d'une grandeur ne donne en rien une conclusion quant au régime cinétique. Le jury conseille aux candidats de s'imprégner de l'énoncé et de bien lire les questions posées. Par exemple, au début de la partie C, on demandait la nature physique ou chimique des étapes d'une réaction procédant par une catalyse hétérogène. Ce choix devait être pris en compte pour interpréter les ultimes résultats expérimentaux qui vérifiaient que le régime cinétique n'était pas imposé par des critères physiques (transferts de phases, diffusion,...).

La deuxième partie s'intéressait à la spectroscopie atomique. Plus classique et plus proche des enseignements suivis par les candidats, elle a été abordée plus longuement et plus fréquemment jusqu'à son terme avec succès.

La partie A proposait l'étude de trois modèles simples. Ici encore une bonne lecture de l'énoncé est nécessaire pour répondre à des questions simples. L'expression du laplacien en coordonnées sphériques était donnée en annexe, les questions ne demandaient pas de recopier l'énoncé mais d'adapter cette expression aux problèmes à une ou deux dimensions. Même si dans l'ensemble les questions ont été bien traitées, la détermination de la valeur de B a mis en évidence la difficulté d'un grand nombre de candidats à mettre en œuvre la condition de normalisation de la fonction d'onde. Certains candidats ont fait de surprenants décomptes d'électrons π ou indiquent d'étonnantes valeurs pour les limites du domaine visible.

La partie B était consacrée à l'étude du carbone et du cation bismuth c'est-à-dire deux systèmes atomiques, isoélectroniques de valence, l'un « léger », l'autre « lourd ».

En général, quand les questions ont été abordées, elles l'ont été avec succès même si des candidats ont éprouvé quelques difficultés à trouver et classer énergétiquement les termes spectroscopiques. Ainsi, le jury a constaté que certains candidats n'hésitent pas à comparer des termes spectroscopiques dont la parité de la multiplicité de spin est différente. Les règles de sélection sont par ailleurs très souvent sinon inconnues, du moins très incomplètes. Le jury a également noté un manque de rigueur, voire des erreurs, dans l'énoncé des valeurs possibles des nombres quantiques ou du principe d'exclusion de Pauli. Lorsqu'on demande sur quelles règles on s'appuie pour déterminer la

configuration électronique fondamentale du carbone, on n'attend que la liste de celles dont on se sert effectivement. Le jury regrette de surprenantes lacunes dans la définition et les différentes valeurs possibles des nombres quantiques n , l , s , m_l et m_s . La cohérence entre les réponses fournies est indispensable. Par exemple, lire dans la même copie que les fonctions d'onde sont antisymétriques par rapport à toute permutation à deux électrons et que $\Psi(1,2) = \Psi(2,1)$ est surprenant.

Le jury a eu la satisfaction de corriger des copies d'excellente qualité. Il félicite les candidats qui ont montré lors de cette épreuve une connaissance étendue en chimie générale mais aussi des qualités de transmissions du savoir par des réponses claires et précises et des explications concises. Ces qualités sont indispensables pour le métier qu'ils se destinent à pratiquer.

ÉPREUVES D'ADMISSION

Elles se sont déroulées au Lycée Henri IV à Paris, du 22 juin au 10 juillet 2008. Les résultats ont été proclamés le 11 juillet et le Jury a reçu immédiatement après les candidats qui le souhaitent, afin de commenter leurs épreuves.

RAPPORT SUR L'ÉPREUVE DE LEÇON DE CHIMIE GÉNÉRALE ET MINÉRALE

par

Mme C. GAUTHIER, MM . L. MARTEL et O. PARISEL

Le jury souhaite par ce rapport aider les futurs candidats à préparer l'épreuve de leçons de chimie générale et minérale. Le présent rapport fait état de remarques qui apparaissaient déjà dans ceux des années précédentes. Nous ne pouvons que conseiller aux futurs candidats d'étendre leur lecture à ces documents.

L'épreuve de leçon permet aux candidats de montrer leur aptitude à transmettre un savoir, ce savoir devant répondre à l'intitulé et au niveau demandé pour cette leçon. Le jury conseille aux candidats de lire avec attention le titre de la leçon et de veiller à ce que le contenu soit en adéquation avec l'intitulé. Pour donner un exemple, l'expression « étude cinétique » signifie que l'établissement des lois de vitesse doit être abordé. Pour les leçons de niveau PCSI option PC, PC2 ou BTS chimiste, il est impératif de se limiter aux directives du programme mais aussi de bien situer la leçon dans le cadre d'une progression pédagogique. Ce dernier point est bien entendu valable pour les leçons de niveau L. Il faut donc que les candidats apportent le plus grand soin à l'énoncé des prérequis nécessaires à leur exposé et de s'y tenir strictement. Mettre en prérequis les courbes intensité-potentiel signifie qu'un cours a déjà été consacré à leur présentation et à leur signification et que durant l'exposé on se contentera de les utiliser pour interpréter des phénomènes particuliers. Les prérequis doivent bien entendu être en adéquation avec le niveau de la leçon : placer une leçon sur les composés ioniques peu solubles au niveau L1 et supposer la théorie de Debye-Huckel connue laisse le jury perplexe quant à la progression pédagogique. Pour les leçons de niveau L, le candidat est libre du choix du niveau. Or, seules des connaissances vraiment acquises peuvent être correctement présentées. Le principal reproche que le jury peut faire à certains candidats est d'avoir placé leur leçon à un niveau qu'il ne maîtrisait pas. Cela a malheureusement parfois conduit à des prestations très confuses, manquant de rigueur scientifique et mettant en exergue les déficiences du candidat. Une présentation moins ambitieuse aurait certainement permis à certains d'entre eux d'éviter une note

assez catastrophique.

Le jury tient à nouveau à attirer l'attention des candidats sur l'extrême rigueur qui doit être apportée aux notations notamment en thermodynamique. Les états de référence doivent être clairement identifiés dans l'expression des potentiels chimiques. Une grandeur standard n'est assimilable à une grandeur non standard que sous certaines conditions. Les variations d'une fonction d'état d'un système en évolution ne sont pas égales aux grandeurs de réaction modélisant la transformation.

Le jury signale que certaines leçons peuvent, éventuellement, être illustrées par une expérience courte et démonstrative.

Pour finir, le jury a eu la satisfaction d'assister à des prestations d'excellente qualité. Il tient à féliciter les candidats qui ont montré de grandes qualités de pédagogue dans leur présentation.

RAPPORT SUR L'ÉPREUVE DE MONTAGE DE CHIMIE GÉNÉRALE ET MINÉRALE

par

Mme C. GAUTHIER, MM . L. MARTEL et O. PARISEL

Le jury souhaite par ce rapport aider les futurs candidats à préparer l'épreuve de montage de chimie générale et minérale. Le présent rapport fait état de remarques qui apparaissent déjà dans ceux des années précédentes. Nous ne pouvons que conseiller aux futurs candidats d'étendre leur lecture à ces documents.

L'épreuve de montage est particulière dans la mesure où le candidat se doit de manipuler en même temps qu'il est sensé exposer le protocole suivi et répondre aux questions du jury. Même si l'exercice est difficile, il l'est pour tous les candidats et le jury attend d'eux de faire preuve de pédagogie tout en illustrant tous les aspects évoqués par le titre du montage.

Le premier conseil à donner aux futurs candidats est de lire avec attention le titre du montage. Par exemple, « Propriétés comparées des halogènes » ne signifie pas « Propriétés comparées des halogénures ». Le choix des manipulations doit être guidé par leur pertinence dans le cadre du montage à présenter mais aussi par la capacité du candidat à pouvoir exposer et interpréter les résultats expérimentaux obtenus.

Afin d'atteindre cet objectif, le jury conseille aux candidats de profiter du temps de préparation pour tracer et exploiter les courbes éventuelles, écrire les équations de réaction des transformations qui ont lieu, mais aussi de rechercher dans les tables les valeurs des grandeurs thermodynamiques susceptibles de conforter et d'éclairer l'interprétation théorique donnée. Commenter une transformation d'oxydoréduction devient aisé avec le support des potentiels standard d'oxydoréduction des couples mis en jeu, de même, disposer d'un diagramme potentiel-pH de l'élément étudié est indispensable pour discuter de la stabilité de ses différents degrés d'oxydation. La recherche bibliographique de la valeur d'une grandeur est, en particulier, indispensable lorsque le candidat envisage sa détermination expérimentale car la confrontation à la valeur tabulée est une étape indispensable de la manipulation et permet aussi une analyse pertinente de la manipulation engagée.

Lors de la présentation, il est conseillé aux candidats de structurer leur exposé afin de bien mettre en évidence l'intérêt de la manipulation présentée dans le cadre du montage. Il est pour cela essentiel de mener à son terme l'exploitation de la manipulation. Lorsque plusieurs méthodes de titrages sont présentées, le jury invite les candidats à confronter les différentes techniques, en particulier quant à la précision de la détermination de la concentration de la réaction dosante.

L'exposé doit être pédagogique et chaque manipulation doit faire l'objet d'une conclusion pertinente malheureusement souvent absente. Le jury est parfois surpris de la difficulté qu'éprouvent les candidats à interpréter des phénomènes simples tels que la valeur approchée du pH à l'équivalence d'un dosage acido-basique, l'électrolyse d'une solution ou des phénomènes un peu plus

déliçats mais néanmoins très classiques tels que l'origine de la couleur des solutions ou l'interprétation de phénomènes d'oxydoréduction à l'aide d'un tracé qualitatif des courbes intensité-potentiel.

Le montage est avant tout une épreuve expérimentale, il est donc essentiel de manipuler devant le jury. Il est vrai que le geste manipulateur est souvent moins spectaculaire en chimie inorganique qu'en chimie organique mais il ne doit pas pour autant se limiter au « pousse bouton ». En particulier, il est conseillé aux candidats d'essayer de retrouver un point d'une courbe par exemple. Le jury tient aussi à attirer l'attention des candidats sur les concentrations des solutions utilisées lors des titrages. Un dosage acidobasique par de la soude donne d'aussi bons résultats avec une solution de concentration $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ qu'avec une solution dix fois plus concentrée. Par ailleurs, utiliser une méthode aussi sensible que la polarographie pour travailler sur des solutions de concentrations décimolaires semble inadapté, surtout quand les solutions utilisées sont des solutions d'ions chromate et de cations plomb (II)! Les candidats doivent s'inquiéter de la toxicité des produits employés.

Pour finir, le jury a eu la satisfaction d'assister à des prestations d'excellente qualité. Il tient à féliciter les candidats qui ont montré de grandes qualités de pédagogue dans leurs manipulations et dans l'exposé des résultats expérimentaux.

RAPPORT SUR L'ÉPREUVE DE LEÇON DE CHIMIE ORGANIQUE

par

Mmes V. ALEZRA, C. CHARDON, I. PARROT, A. ZAPARUCHA

Les recommandations figurant dans les rapports des années précédentes sont toujours d'actualité et nous engageons les futurs candidats à y faire référence. Nous tenons cependant à préciser un certain nombre de points.

La leçon est avant tout un exercice pédagogique. Le contenu de la leçon doit être structuré et équilibré, il doit traiter toutes les notions mentionnées dans le titre. En particulier les applications ne doivent pas être traitées dans les cinq dernières minutes comme dans les leçons concernant l'Infra-Rouge, la RMN, les polymères... La chimie étant une science expérimentale, il est nécessaire de préciser les conditions expérimentales et le rendement pour les exemples choisis et d'éviter l'emploi abusif de groupement générique R. Les transformations étudiées doivent être modélisées en ajustant les coefficients stœchiométriques ou résumées à partir du réactif principal et du produit en mettant les conditions expérimentales et les autres réactifs sur la flèche mais il ne faut absolument pas mélanger ces deux écritures. L'intégralité du formalisme de Lewis (doublets, électrons célibataires, lacunes, charges) ainsi que les mouvements électroniques doivent apparaître explicitement. Il est également indispensable de préciser si les transformations étudiées (ou les étapes d'un mécanisme) sont équilibrées ou totalement déplacées.

Pour les leçons de niveau L, il est important de fixer le niveau auquel la leçon se situe (L1, L2 ou L3) et de ne pas dépasser ce niveau, surtout lorsqu'il n'est pas maîtrisé, toute notion évoquée pouvant susciter une question. Le jury a malheureusement constaté que certains candidats maîtrisaient des exemples compliqués mais pas des mécanismes élémentaires, le formalisme de Lewis, ou la notion de formes mésomères.

La leçon est un exercice difficile et éprouvant et le jury tient à féliciter l'ensemble des candidats qui a réussi à rester concentré et dynamique durant toute la durée de l'exercice.

RAPPORT SUR L'ÉPREUVE DE MONTAGE DE CHIMIE ORGANIQUE

par

Mmes V. ALEZRA, C. CHARDON, I. PARROT, A. ZAPARUCHA

Les recommandations figurant dans les rapports des années précédentes sont toujours d'actualité et nous engageons les futurs candidats à les consulter. Nous tenons cependant à préciser un certain nombre de points importants.

Le jury n'a pas d'idée préconçue sur le contenu du montage ni sur le nombre de manipulations, ni sur leur choix. En revanche, ces manipulations doivent avoir un lien justifiable avec le titre du montage. Par exemple, la déshydratation du 2-méthylcyclohexanol peut apparaître dans le montage « composés éthyléniques et acétyléniques » sous le titre « synthèse de composés éthyléniques ». Elle peut apparaître également dans le montage « réactions d'élimination en chimie organique » pour illustrer le mécanisme E1 et aussi dans le montage « alcools et phénols », pour donner un exemple de réactivité.

Nous rappelons que le candidat est responsable du choix de ses manipulations et de leur mise en œuvre. Il doit être particulièrement attentif à la toxicité des réactifs employés ainsi qu'à la dangerosité de certaines pratiques expérimentales : une recristallisation dans un solvant inflammable ne doit pas être réalisée directement sur la plaque chauffante ; les lunettes de protection et les gants doivent être portés à bon escient ; le lavage d'une phase organique par une solution de carbonate de sodium doit être réalisé dans un erlenmeyer et non dans une ampoule à décanter, etc...

L'épreuve de montage consiste en un exposé clair du protocole suivi (en précisant les quantités de matière employées ou équivalents, et les grandeurs thermodynamiques) et une exploitation complète et honnête des résultats obtenus (déterminations de grandeurs, caractérisations, rendements...). Mais c'est avant tout une épreuve pratique qui doit permettre au candidat de montrer ses qualités d'expérimentateur. Il est donc indispensable de manipuler devant le jury tout en répondant à ses questions, et de s'être intéressé au déroulement des manipulations durant les quatre heures de la préparation. Signalons d'autre part, qu'un échec expérimental n'est pas rédhibitoire, l'essentiel étant de pouvoir expliquer avec honnêteté ce qui a pu se produire.

En ce qui concerne les caractérisations, le jury apprécie qu'elles soient variées, adaptées aux expériences, une analyse comme la chromatographie sur couche mince est trop rarement employée, aussi bien pour le suivi d'une réaction que pour la mise en évidence de la pureté des produits obtenus.

Le jury tient à féliciter les candidats qui présentent avec succès un beau montage, de manière posée, pédagogique, dynamique, et nous espérons que ces quelques conseils aideront les futurs candidats dans leur préparation.

RAPPORT SUR LA LEÇON DE PHYSIQUE

par

Mmes C. PARENT, M. LE VASSOR D'YERVILLE, MM F. GENIET et P. PONTY

La session de l'agrégation 2008 reste dans la continuité des précédentes sessions : pas de nouvelles leçons, pas de changements de titres et la philosophie de l'épreuve reste la même. Le jury attend un exposé pédagogique, au niveau indiqué et illustré autant que possible par des montages expérimentaux. En outre un futur enseignant se doit de connaître et de mettre en valeur les applications de la physique dans les différents domaines où elle intervient.

Les candidats doivent également manifester un esprit critique et ne pas accepter sans réflexion des plans tout faits, des formules qu'ils ne maîtrisent pas (voire fausses), et des données numériques aberrantes.

Lors de cette session le jury a apprécié et valorisé :

- l'honnêteté scientifique des candidats
- la bonne tenue pédagogique des exposés,
- le dynamisme et de l'enthousiasme, toujours importants chez de futurs enseignants,
- le fait que les candidats soient le plus souvent parvenus à minuter convenablement leur exposé, évitant ainsi de sacrifier la dernière partie de la leçon.

Enfin les candidats ne doivent pas se paralyser au moment des questions, et avant tout faire preuve de bon sens.

Comme toujours, nous donnons ici quelques conseils plus précis, dans le but d'aider les futurs agrégatifs :

- En cas d'expérience ne fonctionnant pas, il est bon de chercher des explications au problème, mais il ne faut pas avancer n'importe quelle raison. Là encore, le bon sens est de rigueur.
- Lors de la présentation numérique d'un résultat expérimental, rappelons que l'écart relatif à une valeur de référence montre la cohérence de la manipulation, mais n'indique en rien la précision de l'expérience.
- Deux encadrements numériques disjoints d'une même grandeur appellent au minimum un commentaire.
- Mesurer une grandeur avec précision nécessite non seulement un instrument de mesure précis, mais aussi d'avoir une grandeur à mesurer bien définie.

Quelques remarques plus précises sur certaines leçons, reprenant pour partie des remarques du rapport précédent :

LP1- Il faut, en particulier dans cette leçon, insister sur l'importance du nombre de chiffres significatifs ; mieux vaut faire moins d'expériences, si cela permet de les mener et d'exploiter leurs résultats de

façon plus rigoureuse. Rappelons que la célérité du son dans l'air dépend des conditions expérimentales.

LP2 et LP20- Ces deux leçons doivent être traitées à un niveau et dans un esprit très différent : la première est une introduction, la seconde est une leçon de synthèse sur l'année de terminale S. Il est (doublement) maladroit de déterminer la période des oscillations d'un pendule en mesurant le temps écoulé entre deux passages consécutifs par l'élongation maximale.

LP 4- Une réflexion doit être menée sur la notion de centre de gravité, de centre d'inertie et, de façon générale, sur celle de « point d'application ». Enfin un futur enseignant de physique ne doit pas ignorer le rôle de la rotation dans les lois de la dynamique.

LP5- Il faut clairement faire apparaître la notion de transfert. Au niveau de l'agrégation de chimie, les candidats auraient intérêt à réfléchir au lien entre cette leçon et le premier principe de la thermodynamique.

LP6- Les transferts doivent être clairement mis en évidence.

LP10- Il convient de soigner particulièrement les figures, de tracer la marche des rayons à travers tout l'appareil, sans s'arrêter à l'image intermédiaire (éviter, en particulier, les « rayons coudés »). Il est important de représenter des faisceaux incident, intermédiaire, et émergent.

LP11- Un peu de réflexion permet de comprendre pourquoi les ondes observées dans une cuve à eau ne peuvent pas être transversales en tout point.

LP13- Il est instructif de rapporter l'énergie libérée par la fusion ou la fission à la masse de combustible utilisée, et de comparer ces résultats à ceux des énergies d'origine fossile. Rappelons qu'une centrale nucléaire est une machine thermique (à vapeur) entraînant des alternateurs.

LP14- Il n'est pas correct de parler de la charge d'un condensateur ; la relation entre l'intensité du courant et la variation de la charge d'une plaque doit être soigneusement justifiée, après avoir précisé la convention d'orientation du circuit.

LP14 et LP15- Si la mise en évidence expérimentale qualitative est bienvenue, il faut par ailleurs justifier l'expression de l'énergie du condensateur et de celle de la bobine.

LP 16 et LP 20- Fixer les constantes d'intégration grâce aux conditions initiales avant de déterminer la période de la solution est incohérent. L'amplitude d'oscillations entretenues en régime établi est toujours imposée par une non-linéarité.

LP19- Il est maladroit d'énoncer la loi de la gravitation universelle avec des conditions de validité redondantes : les humains ne sont ni à symétrie sphérique, ni très loin de la Terre. La raison pour laquelle l'étude de certains mouvements peut être menée en assimilant le référentiel géocentrique à un référentiel galiléen doit être connue.

LP26- La connaissance de l'intensité des courants passant dans un circuit ne donne pas la valeur du vecteur excitation magnétique en tout point, mais seulement celle de sa circulation sur tout contour fermé (songer, par exemple, au champ créé par un aimant droit).

LP29, LP30 - Des propriétés établies sans définir nettement le système étudié, et/ou sans préciser la propriété utilisée (théorème de l'énergie cinétique, principes de la thermodynamiques) sont de peu de valeur.

LP31- Cette leçon doit faire l'objet d'applications nombreuses et variées, et ne doit en aucun cas se limiter à un exposé fastidieux de relations algébriques parfois mal comprises. Rappelons qu'un pendule simple n'est pas « un pendule sans frottement »

LP32- Le terme souvent utilisé de « symétrie axiale » pour désigner une situation unidimensionnelle cartésienne est impropre.

LP33- Pour toute étude de machine thermique il est indispensable de préciser clairement le système étudié, de présenter des solutions pratiques couramment retenues et de mettre en évidence l'intérêt et les limites des modèles.

LP 35- La partie « applications » ne doit pas se limiter à une suite de calculs sur des différentielles exactes mais, à l'inverse, être centrée sur des exemples concrets.

LP 37, 38- L'onde émise par un laser ne doit pas être assimilée à celle qu'émettrait une source ponctuelle placée à distance finie. Il convient de se méfier des termes de « rayon », et d'« image » utilisés la plupart du temps de manière impropre au cours de ces leçons. Lors de l'étude du réseau, l'intérêt de se placer au minimum de déviation est rarement expliqué.

LP39- L'affirmation « les filtres passifs ne nécessitent pas d'alimentation » peut prêter à confusion : le circuit électrique doit être alimenté !

LP 44- Prendre pour exemple d'écoulement rampant un glacier mérite un minimum de précautions oratoires, et la viscosité de ce « fluide » n'est certainement pas celle de l'eau liquide à 20°C.

LEÇONS ET MONTAGES SUSCEPTIBLES D'ÊTRE RETENUS POUR LA SESSION 2009

Leçons de physique

Les thèmes de la leçon de physique ont été publiés au BO spécial n°5 du 19 MAI 2005 (volume 1).

Thèmes de leçons de chimie générale et chimie inorganique

(le programme du niveau de classe concerné, première ou seconde année, est indiqué par les chiffres 1 ou 2, le sigle PCSI seul fait référence au programme de la première période avant le choix des élèves entre l'option PC et l'option PSI)

- La liaison chimique à l'état solide : nature et évolution dans la classification périodique. (on se limitera aux corps simples et aux corps composés de deux éléments. (L).
- Du cristal parfait au cristal réel. Exemple de la non stœchiométrie de FeO. (L).
- Définitions élémentaires sur la structure cristalline : réseaux, nœuds, motifs et mailles. Assemblages compacts de sphères identiques : arrangement hexagonal compact et arrangement cubique compact. Coordinence et compacité. (PC2).
- Méthode Hückel simple ; applications (réactivité des molécules organiques exclue). (L).
- Forces intermoléculaires. (L).
- Les oxydes métalliques. Propriétés physiques et chimiques. (L).
- Le silicium ; élaboration, purification ; propriétés semi-conductrices. (L).
- Atomes polyélectroniques : Spin de l'électron : nombres quantiques de spin s et m_s . Configuration électronique des atomes dans leur état fondamental : principe de Pauli, règle de Klechkowski et règle de Hund. Facteurs d'écran (règles de Slater); énergie et rayon des orbitales de Slater. (L).
- Classification périodique des éléments à partir du modèle quantique de l'atome. Evolution de quelques propriétés atomiques. (L).
- Description des molécules diatomiques homonucléaires :
 - principe de construction des orbitales moléculaires par combinaison linéaire d'orbitales atomiques de même symétrie ; notion de recouvrement de deux OA.
 - Commentaire du diagramme des orbitales moléculaires des molécules diatomiques homonucléaires des éléments de la deuxième période. (PCSI option PC).
- Applications de la théorie des orbitales moléculaires à l'étude de la structure électronique, des propriétés physiques et de la réactivité de quelques molécules diatomiques. (L).
- Théorie du champ cristallin, applications. (L).
- Nature de la liaison métal-ligand ; Influence sur les propriétés chimiques du métal et du ligand. (L).
- Les éléments de transition : structure électronique et principales caractéristiques physiques et chimiques illustrées par quelques exemples. (L).
- Cinétique électrochimique en solution aqueuse ; applications. (L).
- Loi de Raoult ; loi de Henry. Détermination des coefficients d'activité. (L).
- Application du second principe de la thermodynamique à l'étude de l'évolution d'un système chimique ; critères d'équilibre. (L).
- Lois de déplacement des équilibres ; influence de T, de P, de l'introduction d'un constituant actif et d'un constituant inactif. (PC2).
- Définition du potentiel chimique ; expression de l'enthalpie libre en fonction des potentiels chimiques, relation de Gibbs-Duhem ; variation du potentiel chimique avec la pression et la température. (PC2).
- Equilibres liquide-vapeur, étude isobare et étude isotherme, miscibilité totale ou nulle à l'état liquide. (PC2).
- Equilibres solide-liquide ; étude isobare, miscibilité totale à l'état liquide, totale ou nulle à l'état solide ; notion de composé défini ; théorème des moments chimiques. (PC2).
- Construction et utilisation de diagrammes d'Ellingham : application au grillage et à la pyrométallurgie. (PC2).
- L'eau solvant : solvatation, ionisation. (L).
- Principe et applications de l'extraction liquide-liquide. Coefficient de partage. (L).
- Equilibre entre un solide et ses constituants en solution. Solubilité. (L).

- Thermodynamique de l'oxydoréduction en solution aqueuse : notion de potentiel électrochimique, relation de Nernst. Applications. (L).
- Construction et utilisation de diagrammes potentiel-pH : application à l'hydrométallurgie (lixiviation, purification, cémentation). (PC2).
- Utilisation des courbes intensité-potentiel : application à la préparation du zinc par électrolyse. (PC2).
- Notion de mécanisme réactionnel en cinétique homogène. (L).
- Application de la théorie du complexe activé à l'étude de mécanismes réactionnels. (L).
- Catalyse hétérogène : caractères généraux, exemples. (L).
- Catalyse par les complexes des métaux de transition : caractères généraux, exemples. (L).
- Les éléments du bloc d en chimie bioinorganique. (L).
- Ammoniac liquide : étude du solvant, comparaison avec l'eau ; propriétés oxydoréductrices. (BTS chimiste).
- Etude cinétique des transformations chimiques se déroulant dans les réacteurs idéaux, en régime permanent : réacteur parfaitement agité continu et réacteur à écoulement piston. Comparaison, applications. (L).
- Applications du premier principe – Thermochimie (BTS Chimiste)

Thèmes de leçons de chimie organique

- Polymères vinyliques et polydiènes : synthèses, propriétés et applications (étude cinétique exclue). (L).
- Régiosélectivité, stéréosélectivité et stéréospécificité en chimie organique. (L).
- Utilisation des métaux de transition en chimie organique. (L).
- Les alcènes (réaction de Diels-Alder exclue). (PC2).
- Acides carboxyliques et dérivés. (PC2).
- Amines aliphatiques. (L).
- Amines aromatiques. (L).
- Composés carbonylés : acétalisation, addition d'organomagnésiens mixtes, réaction de Wittig et réduction par NaBH₄. (PC2).
- Composés carbonylés. Notion de tautomérie. Réaction en α du groupe carbonyle. Réactions de l'ion énolate. C-alkylation. Addition conjuguée sur les α -énones. (PC2).
- Création de liaisons C-C en chimie organique. (L).
- Enzymes : structure et utilisation en chimie organique. (L).
- Les liaisons simples carbone-halogène. (PCSI).
- Alcools et phénols (diols exclus). (L)
- Notions de contrôle cinétique et de contrôle thermodynamique appliquées aux réactions en chimie organique. (L).
- Le bore en chimie organique. (L).
- Réactions radicalaires. (L).
- Réactions faisant intervenir des carbanions. (L).
- Réactions d'élimination en chimie organique. (L).
- Oxydation en chimie organique. (L).
- Les diènes (allènes exclus). (L).
- Les organométalliques en chimie organique (métaux de transitions exclus). (L).
- Influence du solvant sur la réactivité en chimie organique. (L).
- Les diols. (BTS Chimiste).
- L'aromaticité : principe et réactivité (hétérocycles inclus). (L).
- Réduction en chimie organique. (L).
- Le soufre en chimie organique. (L).
- Réactions de formation de cycle en chimie organique (réactions de Diels Alders exclues). (L).
- Protection de groupes fonctionnels en chimie organique ; applications. (L).
- Spectroscopie IR : principe et application à la détermination des structures. (PC2).
- Spectroscopie RMN-1H : principe et application à la détermination des structures. (L).
- Différents modèles de la réactivité en chimie organique (L).
- Obtention de molécules chirales : principe et applications(L).

- Approximation des orbitales frontières : principe et applications à la chimie organique. (L).
- Cycloadditions : principe et applications. (L).
- Conformation : butane, cyclohexane et cyclohexanes mono et disubstitués (on supposera acquises les différentes représentations). (PCSI).
- Les hydrocarbures aromatiques. (PC2).
- Les organomagnésiens mixtes. (PCSI).

Thèmes de montages de chimie générale et chimie inorganique

- Facteurs influençant la composition d'un système en équilibre chimique (équilibres ioniques exclus).
- Exemples de déterminations de grandeurs standard de réaction ($\Delta_r G^0$, $\Delta_r S^0$, $\Delta_r H^0$).
- Diagrammes binaires (solide-liquide ; liquide-vapeur) ; tracé, applications.
- Interactions soluté-solvant et soluté-soluté.
- Couples acide-base ; constantes d'acidité ; influence du milieu.
- Techniques de titrage de mélanges d'acides et de mélanges de bases.
- Techniques électrochimiques d'analyse : méthodes potentiométriques. Exemples d'applications.
- Piles électrochimiques et accumulateurs.
- Electrolyse ; courbes intensité-potentiel ; réactions aux électrodes.
- Méthodes non stationnaires en électrochimie : chronoampérométrie et voltamétrie cyclique.
- Méthodes stationnaires en électrochimie : polarographie et voltamétrie sur électrode tournante.
- Diagrammes potentiel-pH et potentiel-pL ; applications.
- Conductivité des électrolytes ; mobilité des ions ; mesure et applications.
- Exemples de dosages des ions métalliques en solution.
- Complexation : applications aux dosages et aux extractions.
- Indicateurs de fin de réaction : caractéristiques ; utilisations.
- Solubilité et produit de solubilité : étude et applications.
- Facteurs influençant les équilibres hétérogènes ; dissolution et partage ; applications.
- Méthodes de séparation des constituants d'un mélange homogène ou d'une solution.
- Chromatographies. Principes physicochimiques de la chromatographie. Applications.
- Systèmes dispersés et systèmes micellaires : mise en évidence et propriétés physicochimiques.
- Structures et propriétés physico-chimiques des complexes des métaux de transition.
- Corrosion, protection contre la corrosion ; passivation des métaux.
- Spectrophotométrie IR, UV et visible : principes, applications.
- La réaction chimique : mise en évidence des caractéristiques cinétiques à partir de quelques exemples.
- Méthodes de détermination de l'ordre d'une réaction chimique.
- Catalyse par les métaux de transition et leurs composés.
- Catalyse hétérogène : principes et applications.
- Le magnésium et ses composés.
- L'aluminium et ses composés ; alumine.
- Propriétés comparées des halogènes.
- Le chrome et ses composés. Principaux degrés d'oxydation ; structure électronique ; synthèse et propriétés des complexes.
- Le manganèse et ses composés. Principaux degrés d'oxydation ; structure électronique ; synthèse et propriétés des complexes.
- Le fer et ses composés. Principaux degrés d'oxydation ; structure électronique ; synthèse et propriétés des complexes.
- Le cobalt et ses composés. Principaux degrés d'oxydation ; structure électronique ; synthèse et propriétés des complexes.
- Le nickel et ses composés. Principaux degrés d'oxydation ; structure électronique ; synthèse et propriétés des complexes.
- Le cuivre et ses composés. Principaux degrés d'oxydation ; structure électronique ; synthèse et propriétés des complexes.

Thèmes de montages de chimie organique

- Rôle du solvant en chimie organique.
- Réactions régiosélectives ; réactions stéréosélectives.
- Dérivés carbonylés.
- Halogénéation en chimie organique.
- Synthèses organiques à l'aide de carbanions.
- Oxydation en chimie organique.
- Réduction en chimie organique.
- Extraction et synthèses de molécules odorantes.
- Réactions photochimiques.
- Réactions radicalaires en chimie organique.
- Réactions de transposition en chimie organique.
- Réactions acido-catalysées en chimie organique.
- Réactions d'élimination en chimie organique.
- Réactions de substitution nucléophile.
- Réactions de substitution électrophile.
- Alcools et phénols.
- Catalyse en chimie organique.
- Synthèse et réactions des dérivés des acides carboxyliques.
- Protection de fonctions en chimie organique.
- Aldolisation, cétolisation, crotonisation et réactions apparentées.
- Esters.
- Acides α -aminés ; peptides.
- Réactions de formation de liaisons simples C-O.
- Composés éthyléniques et acétyléniques.
- Organométalliques.
- Dérivés halogénés.
- Diènes.
- Composés aromatiques.
- Chromatographies.
- Etude de composés organiques naturels.
- Réactions de formation de cycles en chimie organique.
- Analyse de mélanges, séparation, purification en chimie organique.
- Réactions de formation de liaisons simples carbone-carbone.
- Réactions de formation de liaisons doubles C=C.
- Réactions de formation de liaisons doubles C=O.
- Réactions de formation de liaisons simples C-N et de liaisons doubles C=N.
- Synthèse de médicaments.

SESSION DE 2008

**CONCOURS EXTERNE
DE RECRUTEMENT DE PROFESSEURS AGRÉGÉS**

Section : SCIENCES PHYSIQUES

Option : CHIMIE

COMPOSITION DE CHIMIE

Durée : 5 heures

Calculatrice électronique de poche – y compris programmable, alphanumérique ou à écran graphique – à fonctionnement autonome, non imprimante, autorisée conformément à la circulaire n° 99-186 du 16 novembre 1999.

L'usage de tout ouvrage de référence, de tout dictionnaire et de tout autre matériel électronique est rigoureusement interdit.

Dans le cas où un(e) candidat(e) repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il (elle) le signale très lisiblement sur sa copie, propose la correction et poursuit l'épreuve en conséquence.

De même, si cela vous conduit à formuler une ou plusieurs hypothèses, il vous est demandé de la (ou les) mentionner explicitement.

NB : Hormis l'en-tête détachable, la copie que vous rendrez ne devra, conformément au principe d'anonymat, comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé comporte notamment la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devrez impérativement vous abstenir de signer ou de l'identifier.

Tournez la page S.V.P.

PREMIÈRE PARTIE

Le Bore en chimie organique

Le bore a un comportement très varié en chimie organique : il est utilisé notamment dans des réactions de réduction, d'hydroboration et intervient dans des réactifs très employés en synthèse asymétrique comme les énoates de bore ou les crotylboronates. Il trouve également de nombreuses applications en chimie organométallique avec le couplage de Suzuki. Nous proposons ici d'étudier divers aspects de la chimie du bore puis d'aborder une application en synthèse.

I Généralités.

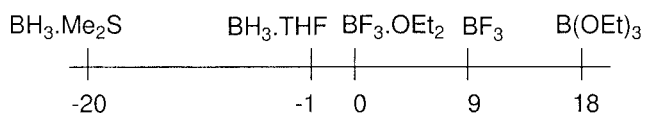
Le bore présente deux isotopes stables : $A = 10$ et $A = 11$, d'abondances naturelles respectives de 20 et 80%. Leurs spins nucléaires sont de 3 pour ^{10}B et $3/2$ pour ^{11}B .

I.1.a Le ^{10}B est-il actif en RMN ? Le ^{11}B est-il actif en RMN ? Justifier. Dans le cas où les deux isotopes seraient actifs, lequel serait le plus aisément observable ? Justifier.

Dans la suite, on ne considère que l'isotope le plus aisément observable.

I.1.b Donner la multiplicité du signal observé et l'intensité relative des pics pour BH_4^- en RMN du bore ; en RMN du proton.

On donne ci-dessous les déplacements chimiques en RMN du bore de quelques composés usuels. Le trifluoroborane éthyléthérate est pris comme référence.



I.2.a Donner la polarisation de la liaison B-H dans le borane et celle de la liaison B-C dans un trialkylborane.

I.2.b Comment se placent dans l'échelle de déplacement chimique proposée, les déplacements chimiques d'un trialkylborane et d'un tétrahydroborate ?

Le borane n'est en général pas stable en l'absence d'une base de Lewis et il se dimérise pour conduire au diborane. Le spectre de masse de ce dernier, en impact électronique, présente trois pics d'intensités relatives 1 : 8 : 16 de masses m/z respectives : 26, 27 et 28.

I.3.a En utilisant la méthode VSEPR, donner la géométrie du trifluoroborane et du tétrahydroborate.

I.3.b Représenter le diborane en précisant sa géométrie.

I.3.c Justifier l'obtention de trois pics observés en spectrométrie de masse ainsi que leurs intensités relatives.

II La réaction d'hydroboration des oléfines.

L'hydroboration des oléfines est une réaction qui a trouvé de nombreuses applications et a valu le prix Nobel à H.C. Brown en 1979. Elle présente des sélectivités très intéressantes tant du point de vue de la régiochimie que de la stéréochimie. Dans cette partie, ces propriétés seront étudiées en détail.

1) Généralités.

La réaction suivante est réalisée sur du propène. Dans un tricol sous argon sont placés l'oléfine (50,0 mmol) et 30 mL d'une solution de tétrahydroborate de sodium dans le 1-(2-méthoxyéthoxy)-2-méthoxyéthane (diglyme) (concentration = $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$). À température ambiante sont ajoutés 18,8 mmoles de trifluoroborane éthyléthérate dilué dans 5 mL de diglyme. Après 1h30 d'agitation, la solution est refroidie à $0 \text{ }^\circ\text{C}$ et 5 mL d'eau sont additionnés lentement. Deux composés borés régioisomères **1a** et **1b** sont ainsi obtenus intermédiairement mais ne sont pas isolés. Le milieu est ensuite traité par 5,3 mL d'une solution aqueuse de soude (concentration = 3 mol.L^{-1}) puis par 5,3 mL d'une solution d'eau oxygénée à 30%. Le milieu est enfin versé dans de l'eau et la phase organique extraite avec du diéthyléther et séchée pour conduire à un mélange de deux régioisomères **2a** et **2b** dans un rapport de 94 : 6.

II.1.a Donner l'équation de réaction de l'action du tétrahydroborate de sodium sur le trifluoroborane éthyléthérate, sachant que le produit secondaire formé est le tétrafluoroborate de sodium.

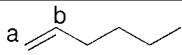
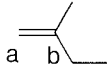
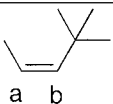
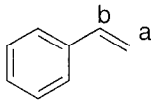
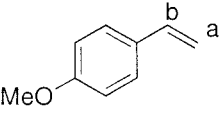
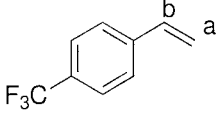
II.1.b Donner la structure des deux régioisomères borés **1a** et **1b** et le mécanisme de leur formation. Dans quel rapport les deux régioisomères sont-ils obtenus ? Quel est le régioisomère majoritaire ? Justifier la régiosélectivité observée.

II.1.c Justifier les quantités de matière employées pour réaliser la formation des composés **1a** et **1b**.

II.1.d Donner la structure des composés **2a** et **2b** et le mécanisme de leur formation.

2) Régiosélectivité.

Diverses expériences visant à étudier la régiosélectivité de la réaction d'hydroboration ont été réalisées. Elles sont résumées dans le tableau ci-dessous, qui donne les proportions de régioisomères borés obtenus. Le rapport a : b indique le rapport de la quantité de composés contenant l'atome de bore sur le carbone a sur la quantité de composés contenant l'atome de bore sur le carbone b.

Entrée	Oléfine	Réactif d'hydroboration	Rapport a : b
1		B ₂ H ₆	94 : 6
2		B ₂ H ₆	99 : 1
3		B ₂ H ₆	58 : 42
4		B ₂ H ₆	81 : 19
5		B ₂ H ₆	93 : 7
6		B ₂ H ₆	66 : 34

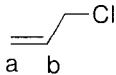
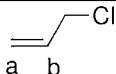
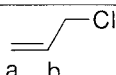
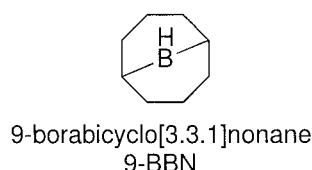
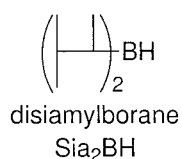
7		B ₂ H ₆	60 : 40
8		Sia ₂ BH	95 : 5
9		9-BBN	99 : 1

Tableau 1 : régiosélectivité de l'hydroboration des oléfines



II.2.a Quelle information sur la régiosélectivité apporte la comparaison des entrées 1 à 3 ?

II.2.b Représenter les deux états de transition possibles pour l'entrée 4 en précisant les charges partielles développées sur les différents atomes.

II.2.c Justifier la différence de régiosélectivité observée entre le styrène et le *p*-méthoxystyrène (comparer les entrées 4 et 5).

II.2.d Justifier la différence de régiosélectivité observée entre le styrène et le *p*-trifluorométhylstyrène (comparer les entrées 4 et 6).

II.2.e Dessiner le 9-BBN dans sa conformation la plus stable.

II.2.f Le 9-BBN est obtenu par hydroboration du cycloocta-1,5-diène. Quel autre régioisomère est obtenu lors de cette réaction ? On peut réaliser une réaction d'isomérisation et obtenir exclusivement du 9-BBN par chauffage du mélange dans le THF. Pourquoi le 9-BBN est-il alors obtenu ? Que cela indique-t-il sur la nature de la réaction d'hydroboration ?

II.2.g Quelle information sur la régiosélectivité apporte la comparaison des entrées 7 à 9 ?

3) Stéréochimie de l'hydroboration.

L'aspect stéréochimique de la réaction d'hydroboration a été étudié sur quatre alcènes deutérés : le (*E*)-1,2-didéutérohex-1-ène (**E-3**), le (*Z*)-1,2-didéutérohex-1-ène (**Z-3**), le (*E*)-1-déutérohex-1-ène (**E-4**) et le (*Z*)-1-déutérohex-1-ène (**Z-4**). Les réactions sont réalisées selon le protocole suivant :

- méthode A pour les oléfines **E-3** et **Z-3** : du cyclohexène (4 mmol), du boranediméthylsulfure (2 mmol) et du dioxanne (0,5 mL) sont introduits dans un tube de RMN sous atmosphère inerte. Après 30 minutes, l'oléfine (2 mmol) est ajoutée et la réaction laissée sous agitation à température ambiante pendant une heure. De la méthylamine (0,5 mL d'une solution aqueuse à 40 %) est ensuite additionnée et la phase aqueuse éliminée grâce à une seringue.
- méthode B pour les oléfines **E-4** et **Z-4** : du di(2-deutéro-cyclohexyl)borane-*B*-d₁ (2 mmol), du dioxanne (0,5 mL) et l'oléfine (2 mmol) sont introduits dans un tube de RMN sous atmosphère inerte. Après une heure d'agitation à température ambiante, de la méthylamine (0,5 mL d'une solution aqueuse à 40 %) est additionnée et la phase aqueuse éliminée grâce à une seringue.

Dans chaque cas, un unique produit est obtenu et son spectre RMN ¹H (découplé du deutérium) est réalisé. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

Entrée	Méthode	Oléfine	Produit obtenu	Constante de couplage en RMN ¹ H de H ₁ du produit obtenu (doublet)
1	A	E-3	5	3,6 Hz
2	A	Z-3	6	12,4 Hz
3	B	E-4	6	12,4 Hz
4	B	Z-4	5	3,6 Hz

Tableau 2 : aspect stéréochimique de l'hydroboration

II.3.a Quelle est la structure du produit formé par addition du complexe boranediméthylsulfure sur le cyclohexène ?

II.3.b Quel est le rôle de la méthylamine ?

II.3.c Donner la structure des deux stéréoisomères **5** et **6**, sans attribution précise. Quelle relation de stéréochimie présentent-ils ? Possèdent-ils une activité optique ?

II.3.d Donner la conformation la plus stable des deux stéréoisomères **5** et **6** en représentation de Newman, toujours sans attribution précise. En supposant la présence exclusive de cette conformation, et à l'aide des constantes de couplage observées pour les protons H₁, attribuer précisément la structure des composés **5** et **6**. Justifier.

II.3.e À partir des résultats précédents, déterminer si la réaction d'hydroboration est une addition *syn* ou *anti*. Est-ce une réaction stéréosélective ? Stéréospécifique ? Justifier.

4) Stéréochimie de la protolyse d'un organoborane.

L'aspect stéréochimique de la réaction de protolyse d'un organoborane a été étudié sur deux alcènes deutérés : le (*E*)-1,2-dideutéro-1-phényl-3,3-diméthylbut-1-ène (**E-7**) et le (*Z*)-1,2-dideutéro-1-phényl-3,3-diméthylbut-1-ène (**Z-7**). La réaction est réalisée selon le protocole suivant : l'oléfine (4,2 mmol) et du diglyme (10 mL) sont placés dans un ballon sous atmosphère inerte. La solution est refroidie à 0 °C et du borane sous forme BH₃.THF (2,1 mmol) est ajouté. La réaction est chauffée à 50 °C pendant une heure. De l'acide acétique (20 mmol) est additionné en une portion et la température maintenue à 110 °C pendant trois jours. De l'eau est additionnée et la phase organique extraite trois fois avec du pentane. La phase organique est ensuite lavée avec une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium. Après séchage et évaporation, un seul composé organique est obtenu et analysé par RMN ¹H découplée du deutérium. Les résultats sont rassemblés ci-dessous.

Oléfine	Produit	Description RMN ¹ H du produit obtenu dans CCl ₄
E-7	8	7,07 (s, 5H), 2,53 (d, <i>J</i> = 5,0 Hz, 1H), 1,53 (d, <i>J</i> = 5,0 Hz, 1H), 0,93 (s, 9H)
Z-7	9	7,07 (s, 5H), 2,53 (d, <i>J</i> = 12,5 Hz, 1H), 1,53 (d, <i>J</i> = 12,5 Hz, 1H), 0,93 (s, 9H)

Tableau 3 : aspect stéréochimique de la réaction de protolyse

II.4.a Proposer un mécanisme pour la réaction de protolyse d'un organoborane par l'acide acétique.

II.4.b Quel est le rôle de l'addition d'hydrogénocarbonate de sodium ?

II.4.c Donner la structure des deux stéréoisomères **8** et **9**, sans attribution précise. Quelle relation de stéréochimie présentent-ils ? Possèdent-ils une activité optique ?

II.4.d Dessiner la conformation la plus stable des deux stéréoisomères **8** et **9** en représentation de Newman, toujours sans attribution précise. En supposant la présence exclusive de cette conformation, et à l'aide des constantes de couplage observées pour les protons, donner précisément la structure des composés **8** et **9**. Justifier. Interpréter complètement les spectres RMN des deux produits.

II.4.e À partir des résultats précédents, déterminer si la réaction de protolyse d'un organoborane s'effectue avec rétention ou inversion de configuration. Est-ce une réaction stéréosélective ? Stéréospécifique ? Justifier.

5) Stéréochimie de l'oxydation d'un organoborane.

L'aspect stéréochimique de la réaction d'oxydation d'un organoborane a été étudié sur le 1-méthylcyclohexène selon le protocole suivant : l'oléfine (0,30 mol) est mise en solution dans du tétrahydrofurane (150 mL) et du diborane (0,24 mol) est additionné. La réaction est portée au reflux pendant une heure et une solution de soude 3 mol.L^{-1} (32 mL) est ajoutée goutte à goutte. Une solution d'eau oxygénée à 30 % (32 mL) est ensuite ajoutée au milieu réactionnel goutte à goutte. Après une heure d'agitation, extraction et traitement de la phase organique, un seul composé **10** est obtenu. Il présente en RMN ^1H , entre autres, un signal intégrant pour un proton à 3,12 ppm, qui est un doublet de triplet avec les constantes de couplages suivantes : 4,5 et 9,5 Hz.

II.5.a Donner la structure du composé **10** sans indication de stéréochimie.

II.5.b Représenter en perspective un couple de diastéréoisomères de **10** dans leur conformation la plus stable.

II.5.c À quel proton correspond le signal observé à 3,12 ppm ? À l'aide des constantes de couplage, déterminer si le composé **10** obtenu est de configuration relative *cis* ou *trans*. Justifier. La constante de 4,5 Hz correspond-elle au doublet ou au triplet ?

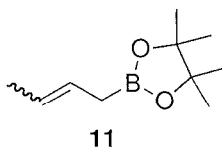
II.5.d À partir des résultats précédents, déterminer si la réaction d'oxydation d'un organoborane s'effectue avec rétention ou inversion de configuration.

III Les allylboronates et crotylboronates en synthèse.

La réaction des allylboronates et crotylboronates avec des aldéhydes est très utilisée en synthèse organique et tout particulièrement dans sa version asymétrique puisqu'elle peut permettre la création et le contrôle de deux centres stéréogènes. Nous allons étudier divers exemples de ces réactions.

L'influence de la configuration de la double liaison des crotylboronates a été étudiée sur les composés **Z-11** et **E-11** obtenus à partir d'un acide boronique et du pinacol (2,3-diméthylbutane-2,3-diol). La réaction des crotylboronates **Z-11** et **E-11** avec le 2-

méthylpropanal (1,0 équivalent) à -78 °C conduit, après traitement par la triéthanolamine (1,0 équivalent), aux mélanges racémiques de (3*R*,4*R*)-2,4-diméthylhex-5-èn-3-ol et (3*S*,4*S*)-2,4-diméthylhex-5-èn-3-ol **12a** et de (3*S*,4*R*)-2,4-diméthylhex-5-èn-3-ol et (3*R*,4*S*)-2,4-diméthylhex-5-èn-3-ol **12b** dans des proportions précisées ci-dessous.



Réactif	Pureté isomérique	Rapport 12a : 12b
Z-11	86%	96 : 4
E-11	> 90%	6 : 94

Tableau 4

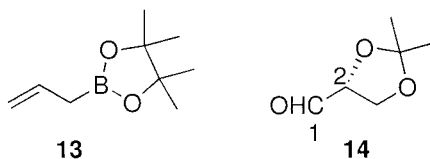
III.1.a Quel est le rôle de la triéthanolamine ? Quelle est la structure du composé boré formé ?

III.1.b Représenter les composés **12a** et **12b** en représentation de Cram.

III.1.c Donner la proportion des composés **Z-11** et **E-11** correspondant à une pureté isomérique de 86% pour le composé **Z-11**. La réaction de ces composés avec le 2-méthylpropanal est-elle diastéréosélective ? Enantiosélective ?

III.1.d Donner le mécanisme de la réaction de **Z-11** conduisant majoritairement à **12a**. Proposer un modèle d'état de transition conduisant au composé **12a** à partir de **Z-11**. Proposer un modèle d'état de transition conduisant au composé **12b** à partir de **E-11**.

La version asymétrique de cette réaction est envisageable de plusieurs manières. La chiralité peut être portée par l'aldéhyde, ou par les substituants du bore ou par les deux. Ainsi, la réaction du pinacol allylboronate **13** avec l'aldéhyde chiral **14** (1,5 équivalent), dans le dichlorométhane à -78 °C, conduit à l'obtention de deux composés **15a** et **15b** dans un rapport de 80 : 20 avec un rendement de 75%. La configuration absolue du nouveau centre stéréogène créé dans le composé **15a** majoritaire est *S*.



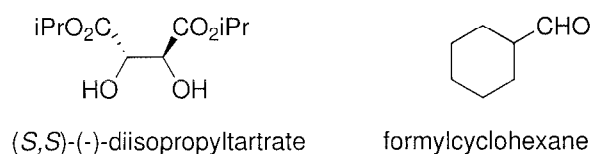
III.2.a Donner la structure des composés **15a** et **15b**.

III.2.b Représenter le composé **14** en projection de Newman suivant la liaison C1-C2.

III.2.c L'obtention du composé **15a** majoritaire provient-elle de l'attaque d'un nucléophile suivant le modèle de Felkin-Ahn ? Justifier.

III.2.d La réaction est-elle diastéréosélective ? Enantiosélective ?

L'allylboronate chiral (*S,S*)-**16** est préparé de la manière suivante : à une solution de triallylborane (1,78 mmol) dans du THF anhydre (2,4 mL) sous atmosphère inerte est additionné du (*S,S*)-(-)-diisopropyltartrate (1,51 mmol) ; après deux heures d'agitation à température ambiante et chauffage au reflux pendant une heure, la solution est refroidie et évaporée pour conduire au composé (*S,S*)-**16** pur. Diverses réactions entre les allylboronates **13** ou **16** et 1,5 équivalent d'aldéhyde sont résumées dans le tableau ci-dessous : conditions opératoires, alcool obtenu après traitement, configuration absolue du centre asymétrique créé, rapport observé ou excès énantiomérique (ee).



Entrée	Allylboronate	Aldéhyde	Conditions	Produit majoritaire (configuration)	Rapport
1	13	14	CH ₂ Cl ₂ , -78 °C	15a (<i>S</i>)	15 a : 15b 80 : 20
2	13	14	toluène, -78 °C	15a (<i>S</i>)	15 a : 15b 79 : 21
3	(<i>R,R</i>)- 16	14	CH ₂ Cl ₂ , -78 °C	15a (<i>S</i>)	15 a : 15b 94 : 6
4	(<i>S,S</i>)- 16	14	toluène, -78 °C	15b (<i>R</i>)	15 a : 15b 8 : 92
5	(<i>S,S</i>)- 16	Formylcyclohexane	toluène, -78 °C	17 (<i>R</i>)	ee = 87%

Tableau 5

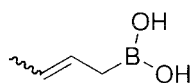
III.3.a Donner la structure de l'allylboronate (*S,S*)-**16**.

III.3.b Donner la structure du composé (*R*)-**17**.

III.3.c Proposer un modèle de l'état de transition qui permette d'expliquer l'obtention majoritaire du composé (*R*)-**17**. La réaction est-elle diastéréosélective ? Enantiosélective ?

III.3.d Qui, de l'aldéhyde ou du boronate, contrôle la configuration absolue du nouveau centre stéréogène pour les entrées 1 et 2 ? Pour l'entrée 3 ? Pour l'entrée 4 ?

Le crotylboronate (*R,R*)-**Z-18** est obtenu énantiomériquement et diastéréomériquement pur avec un rendement de 70% après distillation, par réaction de l'acide boronique **Z-19** avec un équivalent de (*R,R*)-(+)-diisopropyltartrate. Le composé (*R,R*)-**E-18** est obtenu de la même manière à partir de l'acide boronique **E-19**. La réaction du composé (*R,R*)-**Z-18** ou du composé (*R,R*)-**E-18** avec un équivalent de formylcyclohexane à -78 °C dans le toluène conduit aux mélanges de (*1R,2S*)-1-cyclohexyl-2-méthylbut-3-èn-1-ol **20a** et de (*1R,2R*)-1-cyclohexyl-2-méthylbut-3-èn-1-ol **20b** dans des proportions précisées ci-dessous. Les excès énantiomériques de ces deux composés sont également précisés.



19

Crotylboronate	Rendement	20a : 20b	ee de 20a	ee de 20b
(<i>R,R</i>)- Z-18	90%	2 : 98	–	83%
(<i>R,R</i>)- E-18	94%	> 99 : 1	86%	–

Tableau 6

III.4.a Donner la structure du crotylboronate (*R,R*)-**Z-18**.

III.4.b Représenter les composés **20a** et **20b** en représentation de Cram.

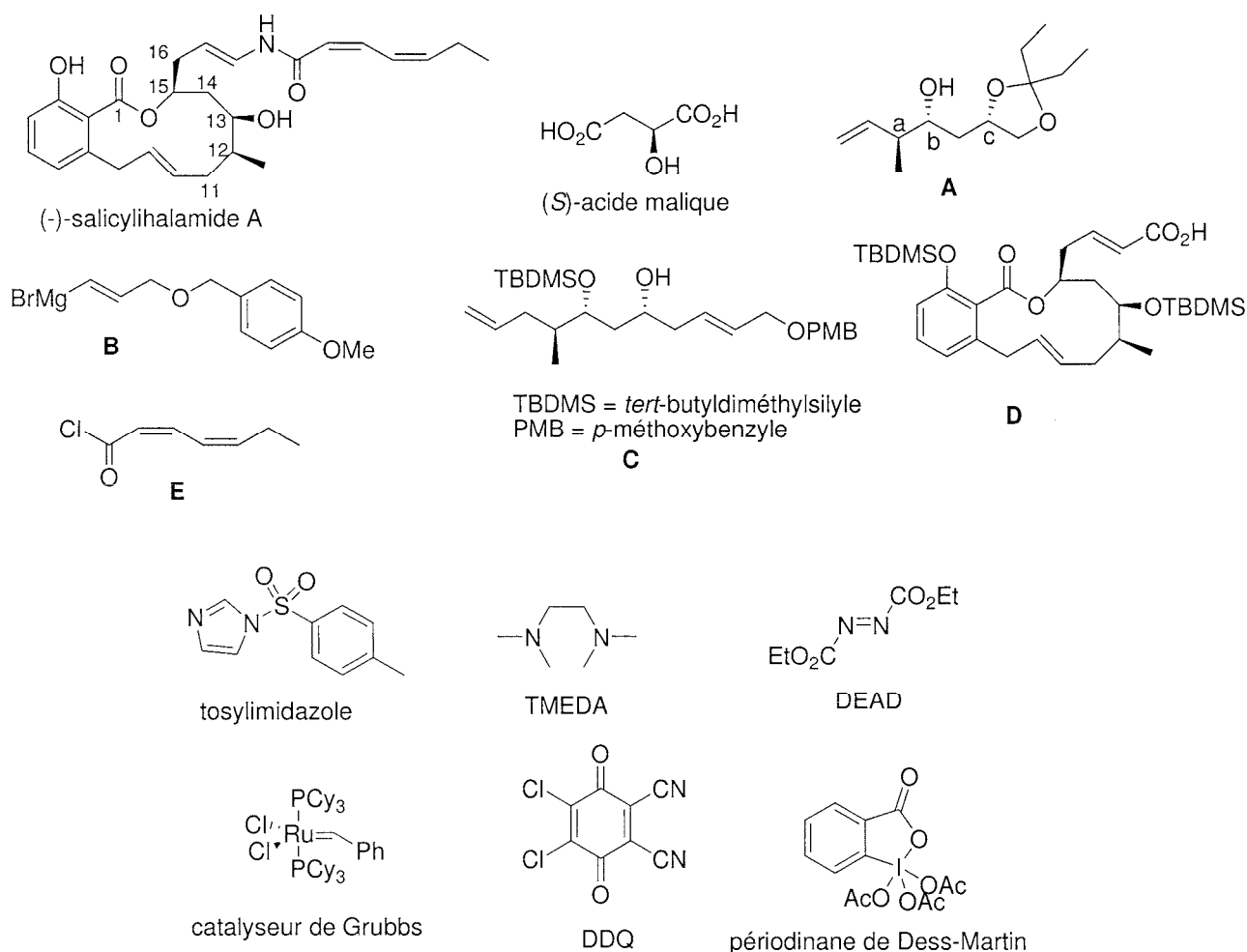
III.4.c La réaction du crotylboronate (*R,R*)-**Z-18** (ou (*R,R*)-**E-18**) avec le formylcyclohexane est-elle diastéréosélective ? Enantiosélective ?

III.4.d Quel élément de stéréochimie contrôle l'obtention sélective du composé **20a** ou **20b** ? Cela correspond-il aux résultats obtenus en série racémique (tableau 4) ?

III.4.e Quel élément de stéréochimie permet l'obtention d'un excès énantiomérique ?

IV Application à la synthèse de la (-)-salicylihalamide A.

La synthèse énantiosélective de la (-)-salicylihalamide A a été récemment réalisée par plusieurs groupes de recherche. En effet, cette substance naturelle extraite d'une éponge marine possède une cytotoxicité importante contre des cellules tumorales et elle semble avoir un mode d'action inconnu. Sa structure bicyclique est composée d'un cycle aromatique et d'un macrocycle. Elle possède trois centres asymétriques.



1) Synthèse de C.

Le composé **A** est obtenu par réaction du crotylboronate **18** (2,0 équivalents) et de l'aldéhyde **21** (1,0 équivalent) énantiomériquement pur dans le toluène à -78 °C avec un rendement de 86% et un excès diastéréomérique de 90%. Cet excès concerne le contrôle du

centre stéréogène b par rapport au centre stéréogène c, la stéréochimie relative des centres a et b étant parfaitement contrôlée.

IV.1.a Donner la configuration absolue des centres stéréogènes de la (-)-salicylihalamide **A**. Justifier les attributions en utilisant la numérotation donnée.

IV.1.b Donner la structure de l'aldéhyde **21** en précisant sa stéréochimie.

IV.1.c Proposer une voie de synthèse de l'aldéhyde **21** à partir de l'acide (*S*)-malique.

IV.1.d En utilisant les résultats des tableaux 4 et 6, donner la configuration *Z* ou *E* du crotylboronate **18**. Justifier.

IV.1.e En utilisant les résultats des tableaux 5 et 6 et en considérant que la configuration absolue de l'aldéhyde **21** ne détermine pas la configuration absolue du composé **A**, préciser la stéréochimie du diisopropyitartrate, porté par le crotylboronate **18**. Justifier.

Le composé **A** est ensuite traité par de la 2,6-lutidine (2,6-diméthylpyridine, 2,0 équivalents) et du trifluorométhanesulfonate de *tert*-butyldiméthylsilyle (TBDMSOTf, 1,2 équivalent) pour conduire au composé **22** avec rendement de 97%. La réaction du composé **22** avec du 9-BBN (3,0 équivalents) dans le THF, suivie d'un traitement par une solution aqueuse de soude et une solution aqueuse d'eau oxygénée permet l'obtention du composé **23**, sous la forme d'un seul régioisomère, avec un rendement de 89%. Le composé **23**, solubilisé dans du dichlorométhane, est additionné à une solution de chlorure d'oxalyle (1,2 équivalent) dans le diméthylsulfoxyde (2,0 équivalents) à -78 °C. Après 10 minutes d'agitation, de la triéthylamine (3,3 équivalents) est ajoutée et la réaction laissée revenir à température ambiante. Après traitement, le composé **24** est obtenu avec un rendement de 96%. La réaction de ce dernier avec un mélange d'iodure de méthyltriphenylphosphonium (1,5 équivalent) et de bis(triméthylsilyl)amidure de sodium (NaHMDS, 1,6 équivalent) à -78 °C dans le THF conduit après traitement au composé **25** avec un rendement de 81%.

IV.1.f Donner la structure du composé **22** et l'équation de réaction de la transformation de **A** en **22**.

IV.1.g Donner la structure du composé **23** et justifier la régiosélectivité observée.

IV.1.h Donner la structure du composé **24** et l'équation de réaction de la transformation de **23** en **24**.

IV.1.i Donner la structure du composé **25** et le mécanisme de sa formation.

Le composé **25** est ensuite traité par une solution aqueuse à 50% d'acide trifluoroacétique pour conduire au composé **26** avec un rendement de 90%. Ce dernier, mis en présence d'hydrure de sodium (4,2 équivalents) et de tosylimidazole (1,2 équivalent) permet l'obtention du composé **27**, de formule brute $C_{15}H_{30}O_2Si$, avec un rendement de 81%. Le spectre infra-rouge de ce composé ne présente pas de bande large vers $3000-3600\text{ cm}^{-1}$. Enfin, celui-ci est additionné sur une solution du réactif de Grignard **B** (2,5 équivalents) et d'iodure de cuivre I (quantité catalytique) dans le THF à basse température. Après traitement, le composé **C** est ainsi obtenu sous la forme d'un seul régioisomère avec un rendement de 94%.

IV.1.j Donner la structure du composé **26** et le mécanisme de sa formation.

IV.1.k Donner la structure du composé **27** et le mécanisme de sa formation. Justifier la quantité d'hydrure de sodium employée.

IV.1.l Donner le mécanisme de la transformation de **27** en **C**. Justifier la régiosélectivité observée.

2) Synthèse de D.

De l'acide 2-méthoxybenzoïque (1,0 équivalent) réagit avec du *s*-butyllithium (2,0 équivalents) dans un mélange de THF et TMEDA (*N,N,N',N'*-tétraméthyléthane-1,2-diamine, 2,0 équivalents) et du 3-bromoprop-1-ène (1,0 équivalent) pour conduire après traitement au composé **28** avec un rendement de 48% sous la forme d'un seul régioisomère. Ce dernier réagit avec le composé **C** en présence d'un mélange de triphénylphosphine (2,5 équivalents) et de diéthylazodicarboxylate (DEAD, 2,6 équivalents) dans le benzène pour donner le composé **29** avec un rendement de 84%. Celui-ci est ensuite mis en présence du catalyseur de Grubbs (0,1 équivalent) dans le dichlorométhane pour conduire au produit bicyclique **30** sous la forme de deux stéréoisomères *E* : *Z* (10 : 1). Le stéréoisomère majoritaire est séparé par chromatographie et obtenu avec un rendement de 85%. Le composé **31** est obtenu par action du 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ, 3,0 équivalents) sur le composé **30** en milieu aqueux avec un rendement de 97%. Son spectre infra-rouge présente un signal d'absorption intense à 1723 cm^{-1} et une bande large à $3100-3600\text{ cm}^{-1}$. La réaction de **31** avec le périodinane de Dess-Martin (2,2 équivalents) conduit au composé **32** avec un rendement de 98%. Le spectre infra-rouge de ce dernier présente deux signaux d'absorption intense à 1727 cm^{-1} et 1694 cm^{-1} .

IV.2.a Donner la structure du composé **28**. Quel est le rôle du TMEDA ? Pourquoi deux équivalents de *s*-butyllithium sont-ils nécessaires ?

IV.2.b Donner la structure du composé **29** en précisant sa stéréochimie et donner le mécanisme de sa formation. Y-a-t-il rétention ou inversion de configuration ?

IV.2.c Donner la structure du composé **30** majoritaire et le mécanisme de sa formation. Justifier la régiosélectivité observée.

IV.2.d Donner la structure du composé **31** et l'équation de réaction de la transformation de **30** en **31**. À quelles vibrations de valence correspondent les signaux IR observés pour le composé **31** ?

IV.2.e Donner la structure du composé **32** et l'équation de réaction de la transformation de **31** en **32**. À quelles vibrations de valence correspondent les signaux IR observés pour le composé **32** ? Justifier la valeur de 1694 cm^{-1} observée.

La réaction du composé **32** avec du tribromoborane (3,0 équivalents) suivie d'une hydrolyse permet, avec un rendement de 82%, la formation du composé **33** dont le spectre IR présente les signaux suivants : $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ (large bande), 1727 cm^{-1} et 1693 cm^{-1} (signaux d'absorption intense). Ce dernier, mis en présence d'une solution de chlorite de sodium (NaClO_2 , excès), de 2-méthylbut-2-ène (excès), dans un mélange 1/1 de *tert*-butanol et de tampon phosphate pH 7, conduit au composé **34** avec un rendement de 97%. Le traitement de **34** par du trifluorométhanesulfonate de *tert*-butyldiméthylsilyle (TBDMSOTf, 3,0 équivalents) et de la triéthylamine (6,0 équivalents) conduit à l'intermédiaire **35** de formule brute $\text{C}_{38}\text{H}_{66}\text{O}_6\text{Si}_3$ qui réagit avec du carbonate de potassium dans un mélange de THF, méthanol et eau, pour donner le composé **D** avec un rendement de 83% sur ces deux étapes.

IV.2.f Donner la structure du composé **33** et le mécanisme de sa formation. À quelles vibrations de valence correspondent les signaux IR observés pour le composé **33** ?

IV.2.g Donner la structure du composé **34** et l'équation de réaction de la transformation de **33** en **34**. Quel est le rôle du 2-méthylbut-2-ène et quel composé est formé ?

IV.2.h Donner la structure de l'intermédiaire **35**.

3) Obtention de la (-)-salicylihalamide A.

À une solution du composé **D** dans l'acétone sont additionnés successivement de la diisopropyléthylamine (2,2 équivalents) et du chloroformate d'isobutyle (2,0 équivalents). Après une heure d'agitation à température ambiante, une solution d'azoture de sodium (10,0 équivalents) dans l'eau est ajoutée. Après 30 minutes, le composé organique est extrait, puis le solvant évaporé pour conduire à l'intermédiaire **36**. Ce dernier est porté au reflux dans le toluène pendant 15 minutes (un dégagement gazeux est observé), puis additionné de 2-(triméthylsilyl)-éthanol (10,0 équivalents) pour conduire au composé **37** de formule brute $C_{37}H_{65}NO_6Si_3$ avec un rendement de 86%. Son spectre infra-rouge présente deux signaux d'absorption intense à 1725 cm^{-1} et 1681 cm^{-1} et une bande large à $3200\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$. Le composé **37** est traité par du bis(triméthylsilyl)amidure de sodium (NaHMDS 1,5 équivalent), puis par le chlorure d'acide **E** (2,0 équivalents) dans le THF pour conduire au composé **38** avec un rendement de 81%. L'étape finale de cette synthèse est réalisée en présence de fluorure de tétrabutylammonium (6,0 équivalents) et permet l'obtention, après hydrolyse, de la (-)-salicylihalamide A avec un rendement de 56%.

IV.3.a Donner la structure de l'intermédiaire **36**. Quel est le rôle du chloroformate d'isobutyle ?

IV.3.b Donner la structure du composé **37** et le mécanisme de sa formation. À quelles vibrations de valence correspondent les signaux IR observés pour le composé **37** ?

IV.3.c Donner la structure du composé **38**.

IV.3.d Donner l'équation de réaction de la transformation de **38** en (-)-salicylihalamide A.

DEUXIEME PARTIE

Synthèse énantiosélective de la quinine

La quinine, alcaloïde naturel extrait de l'écorce de quinquina est utilisée essentiellement pour le traitement curatif ou préventif du paludisme. Le goût aigre de la quinine incita les coloniaux britanniques en Inde à la mélanger avec du gin, créant ainsi le cocktail Gin tonic. Bien que la synthèse totale complète ait été réalisée en 1944 par R.B. Woodward (Prix Nobel 1965) et W.E. Doering, ce n'est que récemment que la première synthèse totalement stéréosélective a été proposée par l'équipe du Professeur G. Stork (2001).

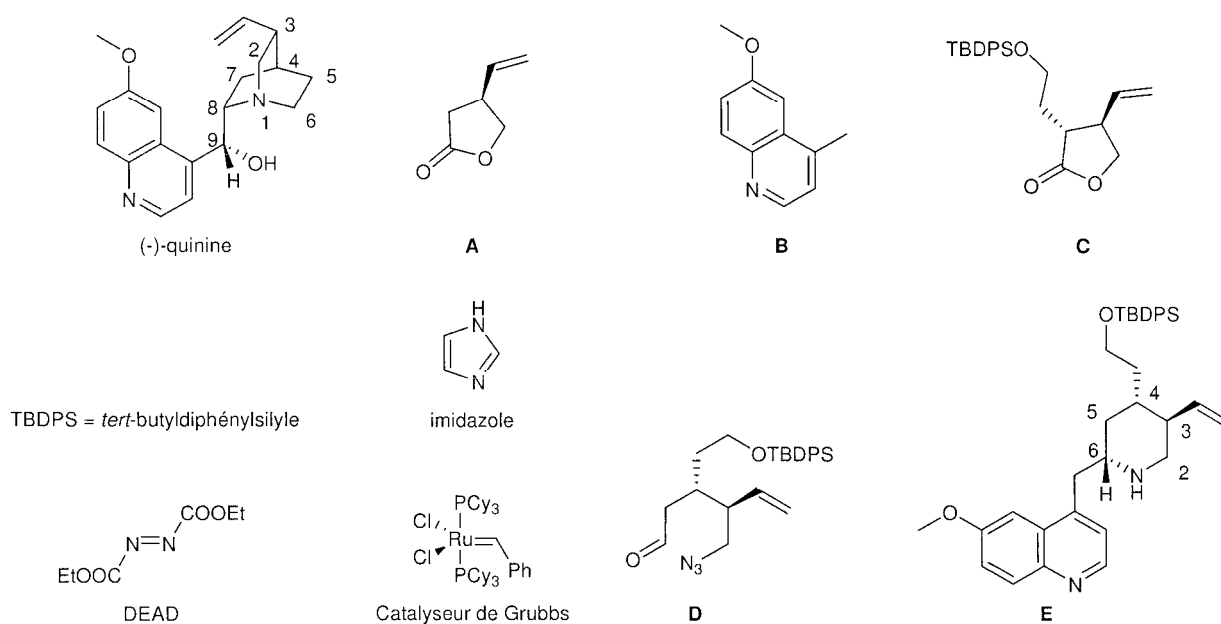


Figure 1

I. Synthèses de A et de B.

1) Synthèse de A.

L'acide (*S*)-3-(hydroxyméthyl)-pent-4-énoïque est solubilisé dans le toluène en présence d'une quantité catalytique d'acide *para*-toluène sulfonique. Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant dix minutes en utilisant un appareil de type Dean-Stark. Après traitement et purification, le composé **A** est obtenu sous la forme d'une huile incolore, avec un rendement de 70%.

I.1.a Combien de centres stéréogènes la quinine possède-t-elle ? Combien de stéréoisomères de la quinine peut-on dénombrer ?

I.1.b Nommer les différents types d'hétérocycles présents dans la quinine.

I.1.c Donner le mécanisme de formation du composé **A** à partir de l'acide (*S*)-3-(hydroxyméthyl)-pent-4-énoïque.

I.1.d Donner le principe de fonctionnement d'un appareil de type Dean-Stark. Proposer une autre méthode.

I.1.e Expliquer pourquoi la réactivité intramoléculaire est favorisée par rapport à la réactivité intermoléculaire.

La synthèse du composé **B** peut s'effectuer selon deux schémas réactionnels distincts. La première voie de synthèse utilise la 2-isopropényl-4-méthoxyaniline comme substrat de départ, la seconde met en jeu la *para*-méthoxyaniline.

2) Synthèse de B à partir de la 2-isopropényl-4-méthoxyaniline.

À une solution de 2-isopropényl-4-méthoxyaniline dans du dichlorométhane à 0 °C est additionné de l'anhydride acétique (1,1 équivalent). Le milieu réactionnel est agité sous atmosphère inerte durant dix minutes. Après traitement de la réaction et purification par recristallisation dans l'acétate d'éthyle, le composé **1** est obtenu sous la forme d'un solide cristallin jaune avec un rendement de 88%. À une solution du composé **1** dans le diméthylformamide anhydre (DMF) à 0 °C en présence d'hydrure de sodium (1,2 équivalent), est additionné du 3-bromopropène (1,2 équivalent). Le milieu réactionnel est ensuite agité à 0 °C pendant une heure. Après traitement de la réaction et purification sur colonne de gel de silice, le composé **2** est obtenu avec un rendement de 70%. Le composé **2** est alors mis en

solution dans le dichlorométhane anhydre dégazé, en présence d'une quantité catalytique de catalyseur de Grubbs (0,05 équivalent). Le milieu réactionnel est agité à 50 °C pendant une heure avant d'être traité et purifié sur colonne de gel de silice. Le composé **3** est obtenu sous la forme d'une huile jaune pâle avec un rendement de 98%. Cette huile est solubilisée dans un mélange de soude aqueuse à 10% et de méthanol dans un rapport 1/2. Le milieu réactionnel est chauffé à 50 °C pendant 12 heures à l'air libre, traité et purifié sur colonne de gel de silice pour conduire au composé **B** avec 98% de rendement.

I.2.a Donner la structure du composé **1** et le mécanisme de sa formation.

I.2.b Proposer une voie de synthèse de l'anhydride acétique.

I.2.c Classer les bases suivantes par ordre croissant de pK_A : KCN, NaOH, K_2CO_3 , NaH, BuLi.

I.2.d Donner la structure du composé **2** et le mécanisme de sa formation. Quelle autre base pourrait être utilisée ?

I.2.e Donner la structure du composé **3**. Quel est le nom de la réaction mise en jeu lors de la transformation de **2** en **3** ?

I.2.f Le composé **3** est tout d'abord déprotégé en milieu basique avant d'être aromatisé. Donner le mécanisme de déprotection du composé **3** ainsi que le type de réaction permettant ensuite l'aromatisation en **B**.

3) Synthèse de **B** à partir de la *para*-méthoxyaniline.

Le chlorure de 3-oxobutanoyl est additionné goutte à goutte à une solution, de *para*-méthoxyaniline (1,1 équivalent) dans la pyridine anhydre à 0 °C. Le mélange réactionnel est ensuite porté à reflux pendant une heure. Après traitement de la réaction et purification par recristallisation, le produit **4** est alors obtenu sous la forme de cristaux translucides avec un rendement de 90%. Le composé **4** est ensuite cyclisé et déshydraté à reflux dans l'acide sulfurique concentré (15 équivalents). L'évolution de la réaction est suivie par chromatographie sur couche mince. Après traitement de la réaction et purification, le produit **5** de formule brute $C_{11}H_{11}NO_2$ est obtenu avec un rendement de 75%. Son spectre infrarouge présente deux signaux d'absorption à 3429 cm^{-1} et à 1646 cm^{-1} . Le composé **5** est ensuite mis en réaction dans le chlorure de phosphoryle $POCl_3$ (4 équivalents) et chauffé à reflux durant deux heures. Après traitement de la réaction et purification, le produit **6** de formule brute $C_{11}H_{10}ClNO$ est obtenu avec un rendement de 92%. Les deux signaux d'absorption IR à 3429

cm^{-1} et 1646 cm^{-1} ont disparu. Le composé **6** est ensuite solubilisé dans de l'éthanol en présence de pastilles d'hydroxyde de potassium (1,4 équivalent) et de Nickel de Raney (1,4 équivalent) lavé à l'éthanol. Le milieu réactionnel est agité et chauffé à $45 \text{ }^\circ\text{C}$, sous dihydrogène à 4 bar pendant deux heures, pour conduire avec un rendement de 88% au composé **B**.

I.3.a Donner la structure du composé **4** et le mécanisme de sa formation. Pourquoi travaille-t-on en milieu anhydre ?

I.3.b Donner la structure du composé **5** et le mécanisme de sa formation.

I.3.c À quelles vibrations de valence correspondent les signaux IR observés ?

I.3.d Donner succinctement le principe d'un suivi par chromatographie sur couche mince.

I.3.e Donner la structure du composé **6**.

I.3.f Comment prépare-t-on le Nickel de Raney ?

II. Synthèse de C.

Une solution de (*S*)-4-vinyl- γ -butyrolactone **A** dans le dichlorométhane est additionnée goutte à goutte à une solution refroidie à $0 \text{ }^\circ\text{C}$ de diéthylamine (2,0 équivalents) et de triméthylaluminium (2,0 équivalents) dans le dichlorométhane. Le milieu réactionnel est agité une nuit à température ambiante. Après traitement de la réaction et purification, le composé **7** est obtenu avec un rendement de 82%. Sur le composé **7** solubilisé dans le dichlorométhane sont alors additionnés de l'imidazole (2,4 équivalents) et du chlorure de *tert*-butyldiméthylsilyle (1,4 équivalent). Après 18 heures d'agitation à température ambiante, traitement de la réaction et purification, le composé **8** est obtenu sous la forme d'une huile incolore avec 97% de rendement.

II.1.a Donner la structure du composé **7** en précisant sa stéréochimie et le mécanisme de sa formation.

II.1.b Donner la structure du composé **8** en précisant sa stéréochimie et le mécanisme de sa formation.

II.1.c Citer deux méthodes permettant de déterminer la pureté énantiomérique du composé **8** obtenu.

II.1.d Le groupement *tert*-butyldiméthylsilyle est un groupement protecteur de la fonction hydroxyle. Définir le terme “groupement protecteur”. Citer un autre groupement protecteur de cette fonction.

Le composé **8**, solubilisé dans le tétrahydrofurane (THF), est additionné goutte à goutte à une solution refroidie à $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ de diisopropylamide de lithium (LDA; 1,1 équivalent) dans le THF. Après agitation durant une heure, une solution de *tert*-butyl(2-iodoéthoxy)diphénylsilane (1,1 équivalent) dans le THF est alors ajoutée lentement au mélange réactionnel. Après cinq heures d’agitation, traitement de la réaction et purification, le composé **9** de formule brute $\text{C}_{34}\text{H}_{55}\text{NO}_3\text{Si}_2$, dont la configuration du centre stéréogène formé est (*R*), est obtenu sous la forme d’une huile, avec un rendement de 79% et un excès diastéréoisomérique de 95%. L’huile est ensuite solubilisée dans l’éthanol absolu en présence d’acide *para*-toluènesulfonique (0,3 équivalent). Après agitation du milieu réactionnel durant une nuit à température ambiante, traitement et purification, l’hydroxyamide **10** monoprotégé est obtenu avec un rendement de 93%. Le spectre infra-rouge du composé **10** présente notamment un large signal d’absorption à 3555 cm^{-1} ainsi qu’un signal d’absorption de forte intensité à 1650 cm^{-1} . Celui-ci est alors cyclisé par chauffage à reflux dans le xylène pendant 12 heures pour conduire après purification au composé **C** avec un rendement quantitatif.

II.2.a Le LDA est une base forte peu nucléophile. Expliquer pourquoi.

II.2.b Proposer une méthode de synthèse du LDA à partir de la diisopropylamine.

II.2.c Donner la structure du composé **9** en précisant sa stéréochimie.

II.2.d Représenter l’énolate *Z* intermédiaire formé et proposer un modèle d’attaque de l’énolate permettant l’obtention de **9**.

II.2.e Définir le terme excès diastéréoisomérique.

II.2.f Donner la structure du composé **10** et l’équation de réaction de la transformation de **9** en **10**. À quelles vibrations de valence correspondent les signaux IR observés pour le composé **10** ?

II.2.g Donner l’équation de réaction de la transformation de **10** en **C**.

II.2.h Proposer une voie de synthèse plus directe du composé **C** à partir de la (*S*)-4-vinyl- γ -butyrolactone. Pourquoi cette voie n’a-t-elle pas été privilégiée ?

III Synthèse de D.

Dans un premier temps, le composé **C** est soumis à l'action d'hydrurobis(2-méthylpropyl)aluminium (ou hydrure de diisobutylaluminium, DIBAL-H, 1,0 équivalent) dans le THF à -78 °C pour conduire, après traitement, au composé **11**, dont le spectre infrarouge présente un signal d'absorption large à 3251 cm⁻¹.

Dans un second temps, une solution de bis(triméthylsilyl)amidure de potassium (KHMDS ; 3,6 équivalents) dans le toluène est additionnée goutte à goutte à une solution de chlorure de (méthoxyméthyl)triphénylphosphonium (3,6 équivalents) refroidie à -78 °C, pour former le composé intermédiaire **12**. Après agitation du milieu réactionnel à 0 °C pendant 40 minutes, le composé **11** (1,0 équivalent), préalablement solubilisé dans le THF, y est alors ajouté lentement. Après 30 minutes d'agitation, traitement de la réaction et purification sur gel de silice, le composé **13** est obtenu avec un rendement global de 75% à partir du composé **C**, sous la forme d'un mélange de stéréoisomères *E* et *Z*. Le spectre RMN ¹H (CDCl₃, 200 MHz) du composé **13** présente, entre autres, un signal à 5,50 ppm intégrant pour 1H qui disparaît en présence de D₂O.

III.1.a Donner la structure du composé **11** sans préciser la stéréochimie du nouveau centre stéréogène formé. À quelle vibration de valence correspond le signal d'absorption IR observé ?

III.1.b Préciser avec quelle forme acyclique le composé **11** est en équilibre. Que peut-on dire de la stéréochimie du centre stéréogène formé dans le composé cyclique ? Justifier.

III.1.c Donner la structure de l'intermédiaire **12**.

III.1.d Donner la structure du composé **13** et le mécanisme de sa formation sans tenir compte de la stéréochimie.

III.1.e Attribuer le signal de RMN ¹H donné et justifier la disparition de ce signal en présence de D₂O.

Le composé **13** est additionné à une solution de triphénylphosphine (1,2 équivalent) et d'acide azohydrique (HN₃, 1,2 équivalent) dans le THF refroidie à 0 °C. Le milieu réactionnel est agité pendant cinq minutes à température ambiante, puis le diéthylazodicarboxylate (DEAD, 1,2 équivalent) est ajouté. Après 24 heures d'agitation, traitement de la réaction et purification, le composé **14** est obtenu sous la forme d'une huile avec un rendement de 95%.

Le composé **14** solubilisé dans un mélange dichlorométhane-THF (1:4), est ensuite traité par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 5 mol.L⁻¹. Après agitation du milieu réactionnel pendant huit heures à température ambiante, traitement de la réaction et purification, le composé **D** est obtenu avec un rendement de 78%. Le spectre RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) du composé **D** présente les signaux suivants :

9,70	(s, 1H)	3,30	(d, <i>J</i> =7,0 Hz, 2H)
7,70-7,65	(m, 4H)	2,50-2,37	(m, 4H)
7,48-7,36	(m, 6H)	1,70-1,60	(m, 1H)
5,66-5,52	(m, 1H)	1,40-1,30	(m, 1H)
5,25-5,10	(m, 2H)	1,08	(s, 9H)
3,78-3,62	(m, 2H)		

III.2.a Donner la structure du composé **14** et l'équation de réaction de la transformation de **13** en **14**.

III.2.b Proposer une autre méthode de synthèse générale d'un azoture à partir d'un alcool.

III.2.c Donner le mécanisme réactionnel de la transformation de **14** en **D**. Quel produit secondaire est susceptible de se former en milieu acide chlorhydrique ?

III.2.d Attribuer les signaux de RMN ¹H du composé **D** (i) des protons du groupement TBDPS, (ii) des protons éthyléniques, (iii) du proton aldéhydique.

III.2.e Donner le rendement global de la synthèse du composé **D** à partir du composé **A**.

IV Synthèse de la quinine.

À une solution refroidie à -78 °C de 6-méthoxy-4-méthylquinoléine **B** dans le THF, est additionnée goutte à goutte une solution du diisopropylamidure de lithium (LDA, 1,0 équivalent) dans le THF. Après agitation durant 30 minutes, une solution du composé **D** (0,9 équivalent) dans le THF est alors ajoutée lentement au mélange réactionnel. Après 20 minutes d'agitation à 0 °C et traitement de la réaction, le brut réactionnel est purifié sur gel de silice. Les deux épimères du composé **15**, de formule brute C₃₆H₄₄N₄O₃Si, dont les spectres infrarouges présentent un signal d'absorption large à 3424 cm⁻¹, sont obtenus séparément avec des rendements respectifs de 35% et 37%. Le mélange de ces deux épimères **15** est ensuite

mis en réaction avec une solution de chlorure d'oxalyle (2,1 équivalents) et de DMSO (1,3 équivalent) dans du dichlorométhane. Après agitation à -78 °C pendant une heure, l'ajout de triéthylamine (3,0 équivalents) permet de générer, après traitement et purification, le composé **16**, dont le spectre infrarouge présente un signal d'absorption intense à 1762 cm⁻¹. Le composé **16** est mis à reflux dans le THF non anhydre en présence de triphénylphosphine (1,1 équivalent) pendant trois heures selon une réaction d'hydrogénation douce de Staudinger, pour conduire à un produit non isolé accompagné d'oxyde de triphénylphosphine. Après évaporation du solvant et purification, le composé tricyclique **17** de formule brute C₃₆H₄₂N₂O₂Si est obtenu avec un rendement de 81%. Le composé **17** est ensuite mis en présence de tétrahydruroborate de sodium (2,0 équivalents) dans un mélange THF/méthanol 1/1, générant après traitement et purification un unique composé **E**, avec un rendement de 91%.

IV.1.a Donner la structure du composé **15** et le mécanisme de sa formation.

IV.1.b Définir le terme épimère. Pourquoi les deux épimères ne sont-ils pas mis à réagir séparément ?

IV.1.c Donner la structure du composé **16** et le mécanisme de sa formation.

IV.1.d Donner la structure du produit non isolé formé lors de la réaction d'hydrogénation de Staudinger et le mécanisme de sa formation.

IV.1.e Donner la structure du composé **17** et le mécanisme de sa formation.

IV.1.f Donner l'équation de réaction de la transformation de **17** en **E**.

IV.1.g Donner la configuration absolue des centres stéréogènes du composé **E**, en utilisant la numérotation donnée. Donner une représentation en perspective du composé **E** dans sa conformation la plus stable.

Le composé **E** est traité par une solution aqueuse d'acide fluorhydrique à 40% pour conduire, après neutralisation et purification, au composé **18** avec un rendement de 95%. Une solution de chlorure de mésyle (chlorure de méthanesulfonyle, 1,0 équivalent) dans le dichlorométhane est ensuite additionnée lentement au composé **18** préalablement solubilisé dans du dichlorométhane. Après agitation à température ambiante pendant cinq minutes, de la pyridine (3,0 équivalents) est ajoutée. Le milieu réactionnel est alors agité pendant une nuit, puis évaporé à sec pour conduire à l'intermédiaire **19**, accompagné du composé **20**. L'analyse par spectrométrie de masse du mélange montre la présence de deux ions majoritaires, respectivement, [M+1] 405 (**19**), [M+1] 309 (**20**) (M_S = 32 g.mol⁻¹).

Le mélange des produits **19** et **20** est alors solubilisé dans l'acétonitrile et porté à reflux pendant trois heures. Le brut réactionnel est lavé avec une solution de carbonate de sodium, extrait à l'acétate d'éthyle, et purifié pour conduire au composé **20** avec un rendement global de 68%. Le composé **20** est ensuite mis en présence d'hydrure de sodium (2,2 équivalents) dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) anhydre à 70 °C. Du dioxygène gazeux est ensuite introduit dans le milieu réactionnel durant 45 minutes. Après traitement de la réaction, un mélange de quinine et d'épiquinine est observé avec un rapport 14/1. Après séparation sur gel de silice, la quinine est obtenue avec un rendement de 78%.

IV.2.a Donner la structure du composé **18** et le mécanisme de sa formation.

IV.2.b Donner les structures des composés **19** et **20** et le mécanisme de leur formation.

IV.2.c Justifier l'instabilité de l'intermédiaire **19** formé.

IV.2.d Justifier le lavage du brut réactionnel avec une solution de carbonate de sodium réalisé lors de la synthèse de **20**.

IV.2.e Lors de l'ajout d'hydrure de sodium sur le composé **20**, le carbanion formé réagit sur le dioxygène moléculaire pour générer un intermédiaire réactionnel qui sera ensuite réduit par le DMSO. Donner (i) la structure du carbanion formé lors de l'ajout de l'hydrure de sodium sur le composé **20**, (ii) la structure de l'intermédiaire qui sera ensuite réduit par le DMSO ainsi que (iii) la structure du produit résultant de l'oxydation du DMSO.

IV.2.f Donner la structure de l'épiquinine.

SESSION DE 2008

**CONCOURS EXTERNE
DE RECRUTEMENT DE PROFESSEURS AGRÉGÉS**

Section : SCIENCES PHYSIQUES

Option : CHIMIE

COMPOSITION DE PHYSIQUE

Durée : 5 heures

Calculatrice électronique de poche – y compris programmable, alphanumérique ou à écran graphique – à fonctionnement autonome, non imprimante, autorisée conformément à la circulaire n° 99-186 du 16 novembre 1999.

L'usage de tout ouvrage de référence, de tout dictionnaire et de tout autre matériel électronique est rigoureusement interdit.

Dans le cas où un(e) candidat(e) repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il (elle) le signale très lisiblement sur sa copie, propose la correction et poursuit l'épreuve en conséquence.

De même, si cela vous conduit à formuler une ou plusieurs hypothèses, il vous est demandé de la (ou les) mentionner explicitement.

NB : Hormis l'en-tête détachable, la copie que vous rendrez ne devra, conformément au principe d'anonymat, comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé comporte notamment la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devrez impérativement vous abstenir de signer ou de l'identifier.

Tournez la page S.V.P.

Ce sujet propose l'étude de quelques aspects de la physique du globe terrestre. Son traitement ne requiert aucune connaissance préalable qui serait en dehors du programme de physique de l'agrégation de sciences physiques, option chimie. Le vocabulaire spécifique est défini progressivement dans le sujet, en fonction des besoins.

La partie A propose l'étude du champ de gravitation, dans le cadre de plusieurs modèles de la Terre.

La partie B aborde l'étude de la répartition de température dans la lithosphère (constituée de la croûte terrestre et de la partie superficielle du manteau supérieur).

Dans la partie C, le sujet montre, par une démarche analogue à celle de l'optique géométrique, comment l'étude des temps de propagation des ondes sismiques permet de « sonder » l'intérieur de la Terre.

Enfin, la partie D étudie le principe de fonctionnement de certains sismomètres, ainsi que leur optimisation.

Valeurs numériques :

- Constante d'attraction universelle $G = 6,672 \cdot 10^{-11} \text{ N.m}^2.\text{kg}^{-2}$
- Masse de la Terre $M_T = 5,977 \cdot 10^{24} \text{ kg}$
- Rayon terrestre moyen $R_T = 6371 \text{ km}$
- Permittivité du vide $\epsilon_0 = 8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$

Formulaire :

- Volume V d'une boule de rayon R : $V = \frac{4}{3} \pi R^3$
- Expression du gradient dans la base sphérique :
$$\overrightarrow{\text{grad}} f = \frac{\partial f}{\partial r} \vec{u}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial f}{\partial \theta} \vec{u}_\theta + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial f}{\partial \varphi} \vec{u}_\varphi$$
- Expression de la divergence dans la base sphérique :
$$\text{div} \vec{E} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 E_r) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta E_\theta) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} (E_\varphi)$$
- Théorème de Green Ostrogradski :
$$\forall (S) \text{ fermée, } \oiint_S \vec{E} \cdot \vec{dS} = \iiint_{V_{int}} \text{div} \vec{E} d\tau$$

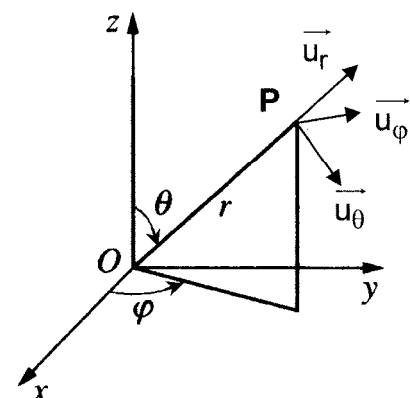


Figure 1 : coordonnées sphériques

A. ÉTUDE ET CRITIQUE DE DEUX MODÈLES SIMPLES

I. Rappels : électrostatique et gravitation universelle

1.1 Champ et potentiel électrostatiques

1.1.1. Rappeler l'expression de la force électrostatique subie par une charge ponctuelle q placée en un point P où le champ électrostatique a pour valeur $\vec{E}(P)$.

1.1.2. Une charge ponctuelle Q est placée en un point O distinct du point P (voir figure 2).

1.1.2.a. Rappeler l'expression de la force électrostatique subie par la charge ponctuelle q placée en P, du fait de la présence en O de la charge ponctuelle Q (postulat de Coulomb). On note ϵ_0 la permittivité du vide, \vec{u}_r le vecteur unitaire pointant de O vers P et r la distance OP.

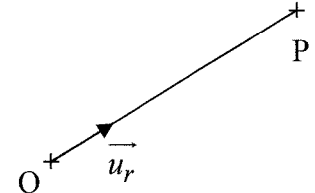


Figure 2

1.1.2.b. En déduire l'expression du champ électrostatique $\vec{E}(P)$ créé en P par la charge ponctuelle Q placée en O.

1.1.3. Rappeler précisément, mais sans démonstration, l'énoncé du théorème de Gauss (formulation intégrale) relatif au champ électrostatique créé par une distribution permanente de charge quelconque.

1.1.4. Donner, sans démonstration, la formulation locale associée (relative à la divergence du champ électrostatique).

1.1.5. Retrouver, par le calcul, la formulation intégrale mentionnée au 1.1.3 à partir de la formulation locale mentionnée au 1.1.4.

On considère de nouveau une charge ponctuelle Q placée en O.

1.1.6. En utilisant avec soin les symétries du problème et par application du théorème de Gauss à une surface que l'on précisera, retrouver le résultat de la question 1.1.2.b.

1.1.7. En utilisant les coordonnées sphériques, montrer que le potentiel électrostatique $V(P)$ créé au point P de l'espace par cette charge ponctuelle Q placée en O ne dépend que de la distance $r = OP$, et déterminer son expression en fonction de Q , ϵ_0 et r , en supposant V nul à l'infini.

1.1.8. Quel est, dans ce cas précis, la nature :

1.1.8.a. des lignes de champ ?

1.1.8.b. des surfaces équipotentiels ?

1.1.9.

1.1.9.a. Que peut-on dire de la disposition relative des lignes de champ et des surfaces équipotentiels, dans ce cas précis (charge ponctuelle Q placée en O) ?

1.1.9.b. Etablir la généralité de cette propriété, en électrostatique.

1.1.10.

1.1.10.a. Rappeler la forme de l'équation de Maxwell-Faraday, dans le cas d'un régime non permanent en électromagnétisme.

1.1.10.b. A-t-on toujours $\vec{E} = -\overrightarrow{grad}V$, dans ce cas ? Justifier.

1.1.10.b. Etablir le lien entre cette équation de Maxwell-Faraday et un phénomène physique riche en applications.

1.2 Champ et potentiel gravitationnels

1.2.1 Rappeler l'expression de la force gravitationnelle subie par une masse ponctuelle m placée en un point P où le champ gravitationnel a pour valeur $\vec{\mathcal{G}}(P)$.

On note, dans toute la suite, G la constante (positive) d'attraction universelle, dont la valeur numérique est fournie dans le préliminaire.

1.2.2. Une masse ponctuelle M est placée au point O (distinct du point P).

1.2.2.a. Rappeler l'expression de la force gravitationnelle subie par la masse ponctuelle m placée en P, du fait de la présence en O de la masse ponctuelle M . Faire le schéma précisant les notations utilisées.

1.2.2.b. En déduire l'expression du champ gravitationnel $\vec{\mathcal{G}}(P)$ créé en P par la masse ponctuelle M placée en O.

1.2.3 Reproduire sur la copie le tableau ci-contre (présentant les grandeurs analogues dans l'étude comparée de l'électrostatique et de la gravitation), et le compléter en s'appuyant, notamment, sur certaines des réponses précédentes.

Electrostatique	Gravitation
Charge q	Masse m
Champ \vec{E}	
$\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$	
Potentiel Electrostatique $V(P)$	Potentiel gravitationnel $V_g(P)$
$\vec{E} = -\overrightarrow{grad}V$	

1.2.4 En exploitant soigneusement cette analogie, retrouver, à partir du résultat de la question 1.1.3, l'énoncé du théorème de Gauss relatif au champ gravitationnel créé par une distribution de masse quelconque.

1.2.5 Montrer que la connaissance de la valeur, en tout point de la surface du globe terrestre, du champ de gravitation créé par la Terre permet d'accéder à sa masse totale M_T .

1.2.6 On assimile, dans les questions 1.2.6 et 1.2.7, la répartition de masse dans la Terre à une répartition volumique à symétrie sphérique, de masse totale M_T . On pose $\mathcal{G}_r = \vec{\mathcal{G}}(P) \cdot \vec{u}_r$.

1.2.6.a. Déterminer le champ de gravitation créé par la Terre en tout point P situé à l'extérieur de la Terre en fonction de M_T , G , et $r = OP$.

1.2.6.b. Dans le référentiel géocentrique (ici assimilé à un référentiel galiléen), la Terre, de rayon $R_T = 6371$ km, est animée d'un mouvement de rotation supposé uniforme autour de l'axe polaire, la période de rotation (jour sidéral) valant $T_S = 86164$ s.

En déduire, en les justifiant, les caractéristiques (plan et nature, distance r_{gs} puis altitude h_{gs}) de la trajectoire des satellites géostationnaires.

1.2.6.c. Calculer numériquement la valeur de h_{gs} .

1.2.7.

1.2.7.a. Déduire du résultat de la question 1.2.6.a l'expression approchée, au voisinage du sol, du potentiel gravitationnel $V_g(r)$: $V_g(r) \approx V_g(R_T) + \frac{GM_T}{R_T^2}(r - R_T)$.

1.2.7.b. Expliquer pourquoi cette relation reste valable lorsque le point P voisin du sol est « sous terre ».

II. Aplatissement de la surface de la Terre du fait de sa rotation propre

On assimile ici la Terre à un fluide parfait. Dans le référentiel géocentrique (ici assimilé à un référentiel galiléen), la Terre est animée d'un mouvement de rotation supposé uniforme autour de l'axe polaire Oz, la période de rotation (jour sidéral) valant $T_S = 86164$ s. Chaque particule fluide de la Terre, de masse dm , décrit donc, dans le référentiel géocentrique, un mouvement circulaire uniforme de vitesse angulaire ω_S .

L'origine est choisie au centre de la Terre, qui présente une symétrie de révolution autour de l'axe polaire Oz (mais qui n'est plus supposée sphérique).

- 2.1 Exprimer, en fonction de ses deux premières coordonnées sphériques r et θ , et de ω_S , la norme du vecteur accélération associé au mouvement de la particule fluide.
- 2.2 Donner les composantes de ce vecteur accélération dans la base sphérique.
- 2.3 Montrer que ce vecteur accélération est proportionnel au gradient de la quantité $r^2 \sin^2 \theta$.

On rappelle que, si l'on note $d\tau$ le volume occupé par la particule fluide, la résultante des forces de pression exercées sur la particule fluide par le reste du fluide est donnée par la relation : $d\vec{F}_P = -\overrightarrow{\text{grad}} P_1 d\tau$, la notation P_1 désignant la pression.

- 2.4 Ecrire l'équation vectorielle traduisant la relation fondamentale de la dynamique appliquée, dans le référentiel géocentrique, à la particule fluide soumise aux forces de pression et de gravitation ; on notera $\vec{G}(P)$ le champ de gravitation au point P où est située à l'instant t la particule fluide, de masse dm .

On considère que la surface de la Terre est une surface isobare.

- 2.5 En déduire qu'à la surface de la Terre, la quantité $V_g - [(\omega_S^2 r^2 \sin^2 \theta)/2]$ est constante, la notation V_g désignant toujours le potentiel gravitationnel.

- 2.6. En retenant pour V_g la valeur obtenue à la question 1.2.7, déterminer l'écart relatif $(R_E - R_P)/R_E$, R_P et R_E étant respectivement les rayons polaire et équatorial de la Terre; on supposera que R_E est égal à $R_T = 6371$ km et exprimera cet écart relatif en fonction de G , M_T , $R_E = R_T$ et de T_S , durée du jour sidéral.
- 2.7. 2.7.a. Calculer numériquement cet écart relatif; on rappelle que $T_S = 86164$ s.
- 2.7.b. L'hypothèse « R_E proche de R_P », nécessaire pour utiliser le résultat de la question 1.2.7, est-elle vérifiée ?
- 2.8. En fait, l'aplatissement relatif $(R_E - R_P)/R_E$ vaut sensiblement $\varepsilon = \frac{1}{298}$.
- Commenter et expliquer, sans calcul, la raison de la différence entre cette valeur et celle obtenue à la question 2.7.a.

III. Modèle uniforme et modèle à deux enveloppes

Du fait de l'aplatissement étudié au II, le potentiel gravitationnel de la Terre à grande distance a pour expression : $V_g = \frac{GM_T}{r} \left[-1 + \frac{\varepsilon K}{2} \left(\frac{R_T}{r} \right)^2 (3 \cos^2 \theta - 1) \right]$, $\varepsilon = \frac{1}{298}$ étant toujours l'aplatissement relatif, avec $K = \frac{C}{M_T R_T^2}$, C étant le moment d'inertie diamétral qu'aurait la Terre, de masse M_T et rayon $R_T = 6371$ km, sans sa rotation propre (donc sans le phénomène d'aplatissement).

On donne la valeur du moment d'inertie diamétral d'une boule pleine, de rayon R et masse volumique uniforme ρ : $C = \frac{8\pi}{15} \rho R^5$.

- 3.1. Vérifier la cohérence, sur le plan dimensionnel, entre cette relation et l'expression, donnée ci-dessus dans l'introduction de cette partie III, de V_g en fonction de r et de θ .
- 3.2. On assimile, dans une première approche, la Terre en l'absence de rotation propre à une boule pleine, homogène, de masse volumique uniforme. Dans le cadre de ce modèle, quelle devrait être la valeur de la constante $K = \frac{C}{M_T R_T^2}$?

L'étude expérimentale du champ de gravitation à grande distance (qui permet de caractériser le potentiel gravitationnel) montre que, dans la pratique, $K = 0,331$.

En s'appuyant sur ce résultat, on souhaite élaborer un modèle - encore très simple - de la Terre à deux enveloppes de densités ρ_N et ρ_M différentes : le noyau (boule pleine, de rayon R_N) et le manteau (boule creuse, de rayons interne R_N et externe R_M), comme l'indique la figure 3, page suivante.

La valeur de R_M , mesurée à partir de 205 avant J.-C. (Eratosthène), est actuellement estimée à : $R_M = R_T = 6371$ km. Dès 1912, les travaux menés sur les rais sismiques (l'étude de ces rais est abordée dans la partie C) permirent à Gutenberg de trouver la valeur de R_N ; la valeur actuellement retenue est : $R_N = 3470$ km. Puisqu'on connaît, par ailleurs, la masse de la Terre, les deux inconnues de notre modèle sont donc les valeurs de ρ_N et de ρ_M .

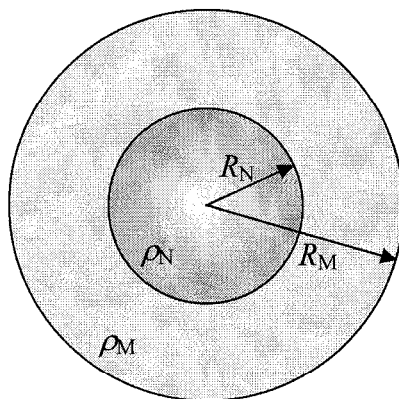


Figure 3 : modèle de la Terre à deux enveloppes

On précise que le moment d'inertie est, au même titre que la masse, une grandeur extensive (donc additive).

3.3. Ecrire le système linéaire de deux équations littérales vérifiées par les deux inconnues ρ_N et ρ_M , et dans lesquelles interviennent les grandeurs connues K , M_T , R_N et R_M . La résolution de ce système donne : $\rho_N = 12,3 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ et $\rho_M = 4,2 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$.

3.4. On donne ci-dessous, figure 4, l'évolution réelle de la densité avec la profondeur ; commenter les résultats donnés à la question 3.3.

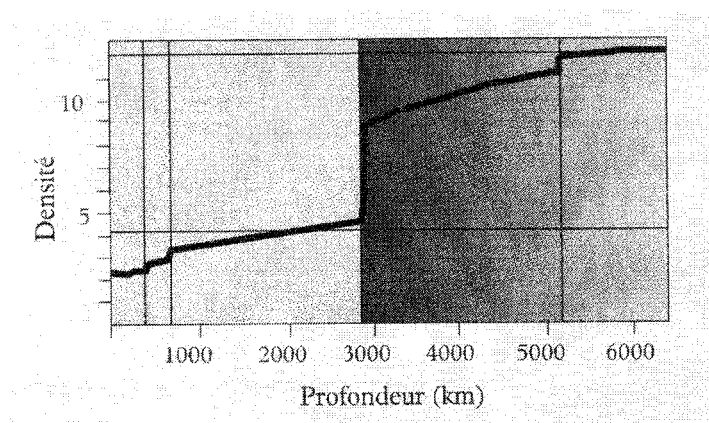


Figure 4

QUELQUES INDICATIONS QU'IL N'EST PAS NECESSAIRE D'UTILISER POUR TRAITER LA SUITE (PARTIES B, C et D)

Généralement, on utilise pour la Terre un modèle à symétrie sphérique, l'aplatissement dû à la rotation étant très faible.

Le modèle à deux couches que nous venons de présenter est très simplifié : la masse volumique d'une enveloppe homogène d'un point de vue chimique et minéralogique varie avec la profondeur, sous l'effet de la pression.

Par ailleurs, des études sismologiques ont montré que le noyau est constitué d'une partie externe liquide et d'une partie interne solide, nommée graine (d'un rayon de 1220 km), et que le manteau comprend également deux parties légèrement différentes, le manteau supérieur et le manteau inférieur.

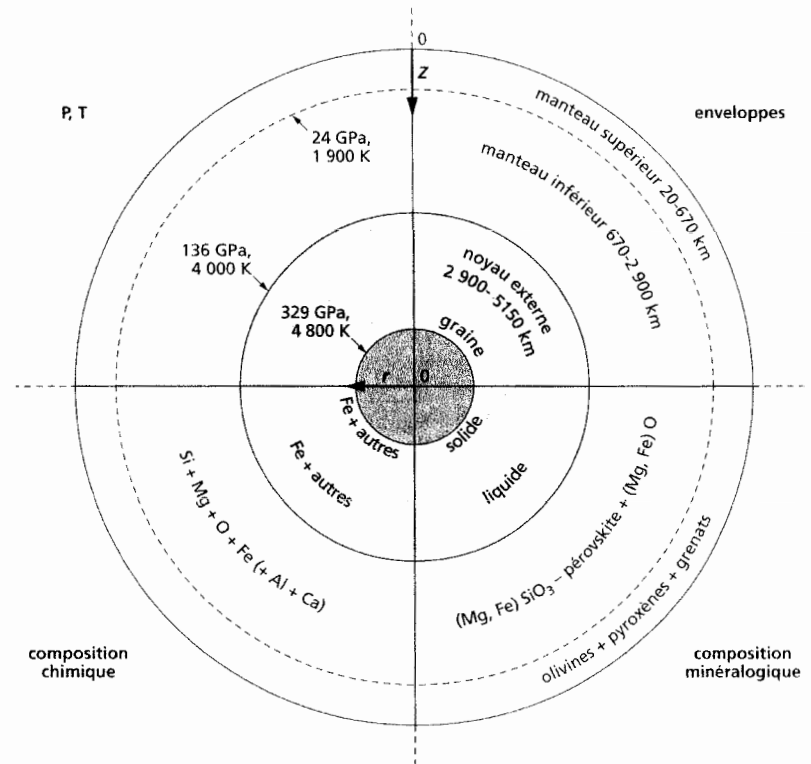


Figure 5 (les dimensions indiquées sont des profondeurs, et non des rayons)

La croûte, ou écorce terrestre, qui repose sur le manteau supérieur, ne peut être représentée à l'échelle de la figure 5 (son épaisseur moyenne est de l'ordre de 10 km).

La graine est constituée par sédimentation progressive du noyau externe ; c'est la pression très élevée qui la maintient dans un état solide malgré une température supérieure à 5300 K (au centre).

Le modèle sismologique ainsi obtenu est nommé **PREM** (Preliminary Reference Earth Model, 1981).

VOIR PARTIE B PAGE(S) SUIVANTE(S)

B. TEMPÉRATURE DANS LA LITHOSPHERE

La lithosphère (littéralement « sphère de pierre »), partie superficielle et solide de la Terre est constituée de la croûte terrestre et de la partie superficielle du manteau supérieur, de compositions chimiques différentes. La limite inférieure de la lithosphère (i.e. la limite entre la partie rigide du manteau et la partie ductile du manteau) se trouve à l'isotherme où l'olivine (minéral dominant dans le manteau) atteint son point de fusion, aux alentours de 1570 K.

On se propose ici de déterminer, dans une région continentale, l'épaisseur de la lithosphère, dont l'ordre de grandeur est très faible devant le rayon terrestre. On se place en régime permanent, et la température dans la lithosphère est supposée fonction de la seule variable cartésienne z (qui désigne ici la profondeur) : $T = T(z)$; les surfaces isothermes sont donc des plans orthogonaux à Oz.

La production de chaleur due à la radioactivité - par désintégration d'isotopes de l'uranium, du thorium et du potassium - et le transport conductif y sont les processus thermiques dominants.

La puissance **volumique**, notée ici A , produite par la radioactivité, diminue en profondeur (les roches de la croûte étant plus riches en éléments radiogéniques). On la décrit par la loi : $A(z) = A_0 \exp(-z/d)$, avec $A_0 = 3,8 \cdot 10^{-6} \text{ W.m}^{-3}$ et $d = 10 \text{ km}$.

On note λ la conductivité thermique, et $\vec{j}(M)$ le vecteur flux surfacique thermique, avec $\vec{j}(M) = j(z)\vec{u}_z$; des relevés de température montrent que, dans la région étudiée, en $z = 0^+$, $\frac{dT}{dz} = +29 \cdot 10^{-3} \text{ K.m}^{-1}$; enfin, on donne $\lambda = 2,5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$.

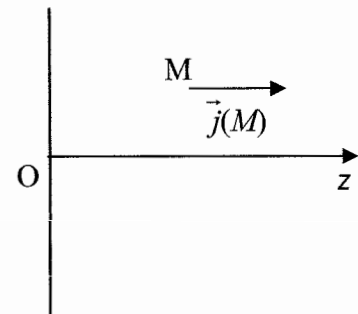


Figure 6

- 1.1. 1.1.1. Rappeler la relation (loi de Fourier) entre $\vec{j}(M)$, la conductivité thermique λ et $\overrightarrow{\text{grad}}T$.
- 1.1.2. En justifier physiquement le signe.
- 1.2. 1.2.1. Dédire de la définition du vecteur flux surfacique thermique la dimension de ses composantes (ou leur unité dans le système international).
- 1.2.2. Vérifier la cohérence des unités de la relation donnée à la question 1.1.1.
- 1.3. Donner l'expression littérale, puis la valeur numérique de $j(z=0^+)$, notée dans la suite j_0 .

- 2.1. En effectuant un bilan thermique sur la matière contenue dans un tronçon cylindrique de longueur de génératrices dz , de section droite s , établir une équation différentielle liant les fonctions $j(z)$ et $A(z)$. On rappelle que le régime est supposé permanent dans la lithosphère.
- 2.2 En intégrant cette équation différentielle, déterminer $j(z)$ en fonction de z , et des constantes A_0 , d et j_0 .
- 2.3 Que peut-on dire de $j(z)$ pour les valeurs de z très supérieures à $d = 10$ km ?
- 2.4 2.4.a. Représenter le graphe de $j(z)$, en précisant les valeurs numériques extrêmes.
2.4.b. Que peut-on dire, pour tout z , du signe de $j(z)$? En déduire celui de $\frac{dT}{dz}$.
- 3.1 En déduire l'expression littérale de la répartition de température $T(z)$, en fonction de z , des constantes A_0 , d , j_0 , λ et de $T_0 = T(z=0^+)$.
- 3.2 3.2.a. On suppose que $T(z=0^+) = T_0 = 285$ K. Calculer la valeur numérique de $T(z)$ lorsque $z = 100$ km.
3.2.b. Calculer numériquement la valeur de $T(z)$ lorsque $z = 50$ km.
3.2.c. Comparer les valeurs trouvées dans les questions 3.2.a et 3.2.b à la température de fusion de l'olivine, égale à 1570 K.
4. Déduire des résultats des questions 2.4 à 3.2 la valeur numérique de l'épaisseur de la lithosphère dans cette région continentale, ici égale à la valeur de z , notée z_{lim} , pour laquelle la température de fusion de l'olivine est atteinte.
5. Pour z supérieure à cette valeur z_{lim} , quel nouveau processus thermique devrait-on prendre en compte ? Justifier sans calcul.

VOIR PARTIE C PAGE(S) SUIVANTE(S)

C. LA SISMOLOGIE

Cette discipline s'attache à l'étude des ondes sismiques issues des séismes naturels ou de très fortes explosions. Dans toute cette partie C, les périodes considérées sont de l'ordre de 0,1 seconde à quelques secondes.

L'objectif de la sismologie est double :

- La caractérisation de la source sismique (position du foyer, mécanisme à la source, énergie, prévision), d'une part ;
- la détermination de la structure du globe par l'étude expérimentale de la propagation des ondes issus des séismes, d'autre part.

A la suite d'un séisme, différentes ondes se propagent à partir du foyer. On distingue les ondes P (de l'adjectif latin « primus », premier) de compression, longitudinales, et les ondes S (de l'adjectif latin « secundus », second) de cisaillement, transversales (voir figure 7). Toutes deux se propagent en volume dans la lithosphère (introduite dans la partie B), celles de plus grande vitesse de propagation étant les ondes P.

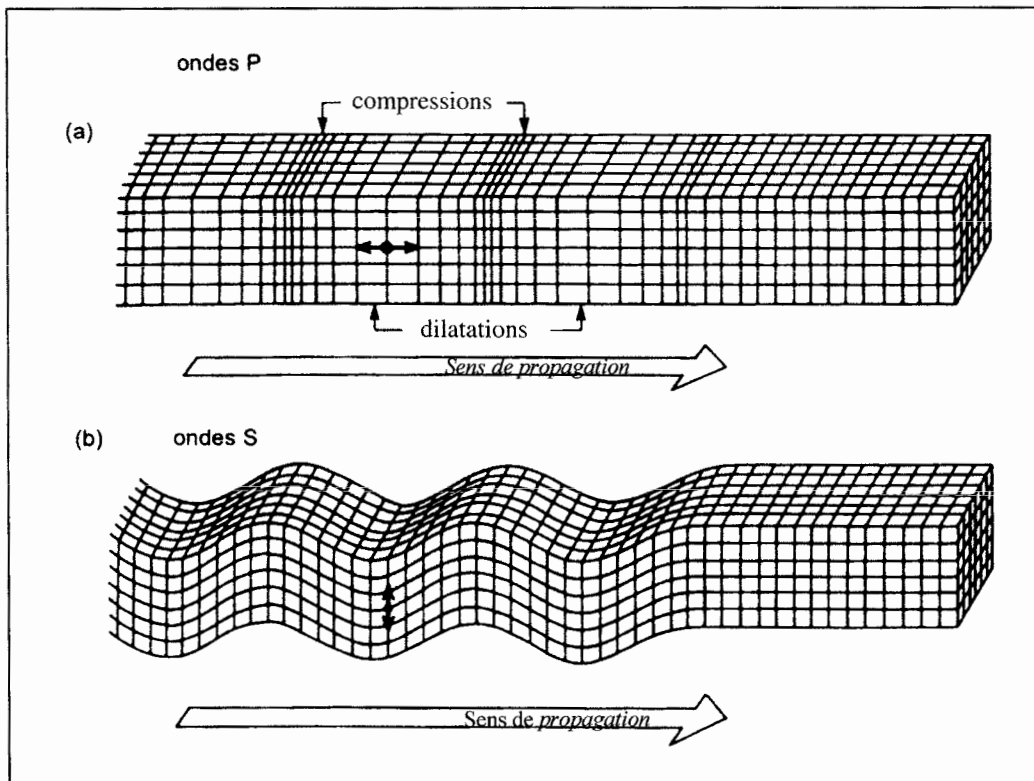


Figure 7

Lorsqu'elles atteignent la surface terrestre, elles engendrent des ondes de surface (de propagation plus lente que les ondes de volume P et S), que nous n'étudierons pas ici.

On supposera, de plus, que les ondes P et S ont un comportement analogue à celui des ondes lumineuses : leur propagation est, en particulier, rectiligne dans un milieu homogène. On nomme rais sismiques l'équivalent, en sismique, des rayons lumineux en optique.

I. Positionnement et datation d'un séisme par la méthode dite des S-P

Dans cette question, on cherche à positionner et à dater un séisme qui vient d'avoir lieu à faible profondeur ; on considère que, dans ces conditions, les ondes sismiques se propagent du foyer du séisme jusqu'aux capteurs (sismographes) de façon rectiligne, avec des vitesses de propagation uniformes - et supposées connues - v_P pour les ondes P, et v_S pour les ondes S ; on rappelle que v_P est supérieure à v_S .

On assimile localement la surface terrestre à une portion du plan xOy , l'axe Oz étant vertical ascendant.

Un premier sismographe perçoit les premières ondes P à un instant noté t_{P1} et les premières ondes S à un instant noté t_{S1} .

1.1 Montrer que la connaissance de ces deux instants permet de déterminer la date, notée t_0 , du début du séisme et la distance, notée Δ_1 , entre le foyer du séisme et ce premier sismographe.

1.2 De la même façon, on peut déterminer les distances, notées Δ_2 et Δ_3 , entre le foyer du séisme et deux autres sismographes. Les trois sismographes sont placés sur le sol en trois points A, B et C non alignés. On choisit l'origine O en A, et l'axe Ox selon AB. On note $(b,0,0)$ les coordonnées cartésiennes du point B, et $(c,d,0)$ celles du point C, celles du point A étant évidemment nulles. On pourra supposer que les trois valeurs b , c et d sont positives.

1.2.1 Montrer que la connaissance de Δ_1 et Δ_2 permet d'affirmer que le foyer du séisme est situé sur une courbe plane. Préciser l'axe de cette courbe, et la position de son centre en fonction de b , Δ_1 et Δ_2 .

1.2.2 Montrer sans calcul que la connaissance de b , c , d , Δ_1 , Δ_2 et Δ_3 permet de positionner le foyer du séisme, situé sous la surface terrestre.

Dans la suite, on ne considérera que les ondes P, dont on notera simplement v la vitesse de propagation, par souci d'allègement.

II. Réflexion et réfraction des ondes sismiques

Les ondes sismiques vérifient également les lois de Descartes concernant la réflexion et la réfraction. On **assimile la séparation "croûte terrestre - manteau" à un dioptre plan**. Dans la croûte terrestre la vitesse de propagation des ondes est notée v_C , dans le manteau elle est notée v_m , et on suppose que v_m est supérieure à v_C . On introduit, pour chaque milieu, l'indice sismique, qui joue un rôle équivalent à celui de l'indice optique. On note $n_C = c_0/v_C$ l'indice sismique de la croûte terrestre, et $n_m = c_0/v_m$ l'indice sismique du manteau, c_0 étant une vitesse de référence.

2.1 Donner les lois équivalentes aux lois de Descartes relatives à la réflexion. Faire un schéma explicite. On notera i_C l'angle d'incidence sur le dioptre croûte-manteau.

2.2 Donner les lois équivalentes aux lois de Descartes relatives à la réfraction. Faire un schéma explicite. On notera i_m l'angle de réfraction.

2.3 2.3.1. Un rai sismique incident provenant de la croûte terrestre arrive au dioptre croûte-manteau sous l'angle d'incidence i_c positif. Montrer qu'il existe une valeur limite, notée i_o , de l'angle i_c au delà de laquelle la réfraction n'est plus possible.

2.3.2. Exprimer i_o en fonction de v_c et de v_m .

Lorsqu'un séisme a lieu en un point E (qu'on suppose en surface, pour simplifier l'étude), le sismographe placé en S enregistre, pour le seul type d'onde considéré (ondes P), 2 ou 3 signaux (voir Figure 8, ci-dessous) : une onde directe, une onde réfléchie et, dans certaines conditions étudiées dans la suite, une onde nommée "conique", qu'on peut décrire ainsi : le rai incident frappant le dioptre avec l'angle limite i_o donne un émergent qui rase, à la vitesse v_m , la surface de séparation dans le manteau ; cet émergent rasant émet dans la croûte des rais émissaires, sous l'angle d'émergence i_o , qui se propagent à la vitesse v_c .

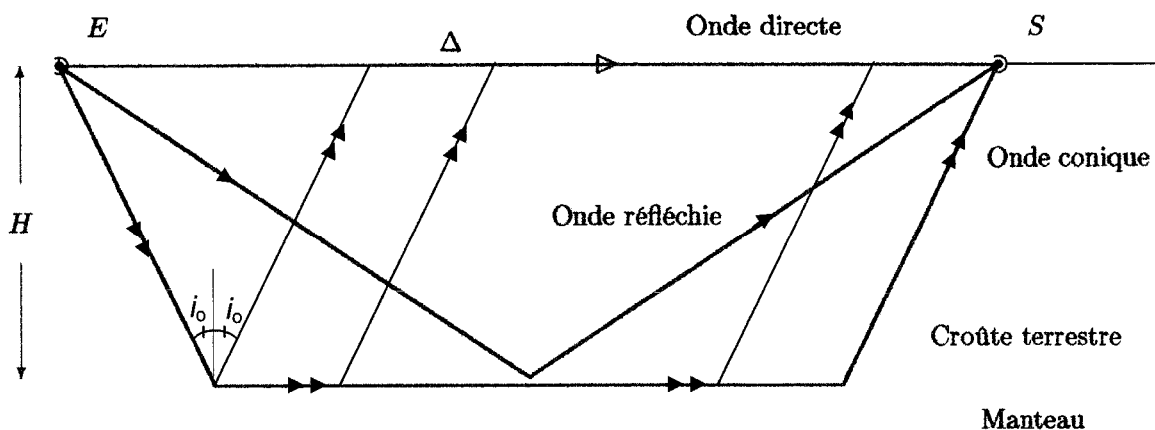


Figure 8 : Schéma représentant les trajets des ondes directe, réfléchie et conique
E : foyer du séisme, *S* : sismographe récepteur, *H* : épaisseur de la croûte

Sur cette figure 8, ont été représentés :

- le rai ES correspondant à l'onde directe, rai repéré par une flèche unique : \longrightarrow ;
- le couple rai incident-rai réfléchi passant par S, repérés par des flèches uniques : \longrightarrow ;
- le rai incident d'incidence i_o , le réfracté associé, et 4 rais correspondant à l'onde conique (y compris celui passant par le point S où est placé le sismographe), repérés par des flèches doubles : \longrightarrow .

On note Δ la distance entre E et S, nommée distance épiscopentrale.

H est l'épaisseur de la croûte terrestre.

2.4. 2.4.1. Déterminer, en fonction de H et de l'angle limite i_0 introduit à la question 2.3, la valeur minimale, notée Δ_m , de la distance épacentrale pour que le sismographe placé en S puisse détecter l'onde conique.

2.4.2. Déterminer les temps de parcours, notés respectivement t_D et t_R , des deux ondes directe et réfléchie en fonction de H , Δ , et v_C .

2.4.3. Dans le cas où $\Delta > \Delta_m$, déterminer le temps de parcours, noté t_C , de l'onde conique en fonction de H , Δ , v_C , v_m et i_0 , puis, en utilisant un des résultats de la question 2.3, uniquement en fonction de H , Δ , v_C , et v_m .

2.4.4. Tracer sur une même figure l'allure des graphes de t_D , t_R et t_C en fonction de Δ . On précisera les coefficients directeurs (ou pentes) des graphes de t_D et t_C , et la valeur limite, quand $\Delta \gg H$, de la pente du graphe de $t_R(\Delta)$.

2.4.5. On note Δ_1 la valeur, supérieure à Δ_m , de la distance Δ à partir de laquelle l'onde la plus rapide n'est plus l'onde directe. Déterminer l'expression de Δ_1 en fonction de H , et du quotient $\frac{v_C}{v_m}$.

2.4.6. Etablir, dans le cas où $\Delta < \Delta_m$, la relation entre la profondeur de la croûte terrestre H et la durée τ qui sépare les arrivées en S d'une onde directe et d'une onde réfléchie.

2.4.7. Une mesure effectuée dans les Alpes donne une valeur de $\tau = 3,91$ s, pour une distance épacentrale $\Delta = 105$ km. En déduire la valeur numérique de la profondeur H , sachant que la vitesse sismique dans la croûte terrestre est, dans la région, de l'ordre de $6,2 \text{ km.s}^{-1}$.

Les géophysiciens obtiennent de nombreux renseignements sur la constitution du globe terrestre, en provoquant des explosions détectées par un réseau de stations sismiques. Ainsi, il est possible de relever le temps du parcours le plus rapide (qui correspond aux premières vibrations du sismographe) en fonction de la distance épacentrale Δ . Le graphe obtenu, dans une deuxième région du globe, est représenté figure 9, ci-après.

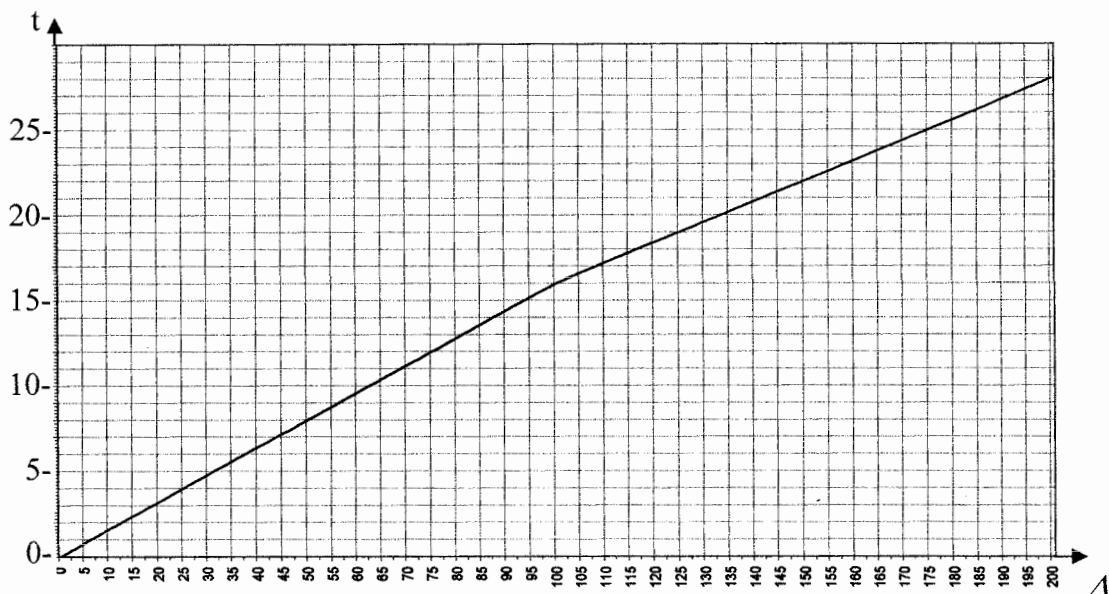


Figure 9 : temps de détection t en fonction de Δ .
Unités : en abscisses, Δ en km ; en ordonnées, t en s

2.4.8. Comment interpréter cette courbe par rapport aux graphes obtenus à la question 2.4.4 : quelles ondes sont ainsi détectées ?

2.4.9. Evaluer numériquement, à partir de la figure 9, la valeur de Δ_1 définie à la question 2.4.5 .

2.4.10. En exploitant les coefficients directeurs (ou pentes) des deux portions du graphe de cette figure 9, évaluer numériquement v_C et v_m .

2.4.11. Déduire des résultats précédents la valeur numérique de l'épaisseur H de la croûte.

2.5 On étudie dans cette question l'effet, sur le temps de perception de l'onde conique par la station sismique, d'une faible inclinaison d'un angle noté θ (de l'ordre de quelques degrés) du dioptre croûte-manteau par rapport à la surface terrestre (voir la figure 10, ci-dessous).

On note respectivement H_E et H_S les distances de E et de S au dioptre.

i_0 désigne encore la valeur limite de l'angle de l'angle i_C au-delà de laquelle la réfraction n'est plus possible. i_0 est supposé supérieur à θ , et n'est pas faible.

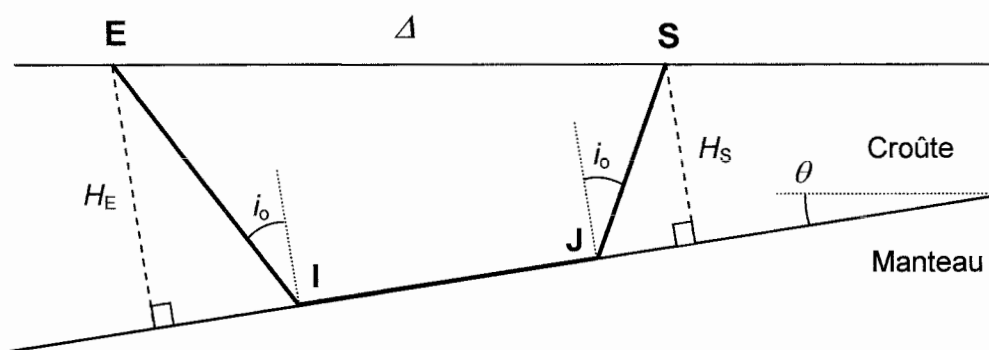


Figure 10 : onde conique dans le cas d'un dioptre croûte-manteau incliné

2.5.1. Exprimer la distance IJ en fonction de $\Delta=ES$, θ , H_E , H_S , et de l'angle i_0 . Exprimer également $(H_E - H_S)$ en fonction de Δ et θ .

2.5.2. En déduire, en utilisant un des résultats de la question 2.3, la relation donnant t_C , temps de parcours de l'onde conique, en fonction de Δ , H_E , v_C , i_0 et θ :

$$t_C = \frac{2H_E \cos(i_0) + \Delta \sin(i_0 - \theta)}{v_C}$$

2.5.3. La vitesse v_C est supposée connue. Pour une position donnée de l'épicentre E du séisme, on effectue le relevé expérimental de t_C , temps de parcours de l'onde conique émise vers l'amont (comme indiqué figure 10), en fonction de la distance épacentrale Δ . Quel est, d'après ce qui précède, le coefficient directeur (ou pente) du graphe correspondant ?

Ce relevé ne suffit donc pas à déterminer les valeurs de i_0 et de θ .

2.5.4. Avec la même position de E, quelle serait l'expression de t_C en fonction de la distance $\Delta = ES$, dans le cas où la station sismique S serait placée en **aval** de E ?

2.5.5. Montrer que la connaissance des pentes, notées p'_{am} et p'_{av} , des graphes de $t_C(\Delta)$ dans les deux cas amont et aval permet d'obtenir les valeurs de i_0 et de θ , sachant que $(i_0 - \theta)$ et $(i_0 + \theta)$ sont compris entre 0 et $\frac{\pi}{2}$.

2.5.6. L'angle θ étant petit (contrairement à i_0), on limite l'analyse à l'ordre un (inclus) en θ .

2.5.6.a. Etablir l'expression de v_m , vitesse des ondes dans le manteau, en fonction des pentes p'_{am} et p'_{av} .

2.5.6.b. Montrer précisément que, v_C étant connue, la détermination des deux pentes p'_{am} et p'_{av} , et de l'ordonnée à l'origine (en $\Delta = 0$) du prolongement d'un des graphes de $t_C(\Delta)$, permet d'obtenir également la valeur de H_E .

III. Etablissement de la loi $v(Z)$ en profondeur

L'étude de la propagation des ondes sismiques dans la partie lithosphérique du manteau permet d'obtenir de précieux renseignements.

On assimile encore la surface terrestre à une portion du plan XOY, l'axe OZ étant vertical descendant (voir la Figure 11, ci-dessous).

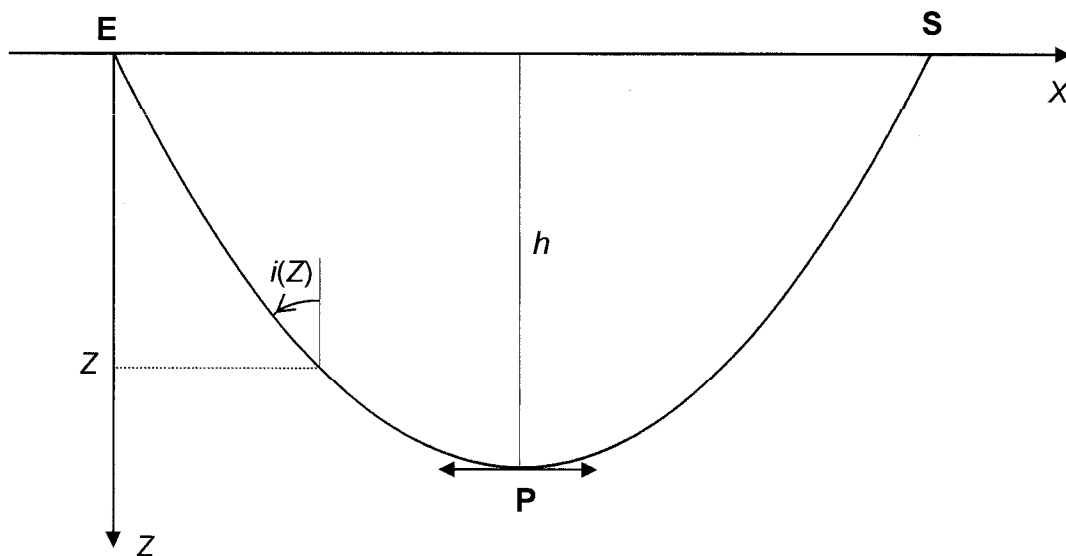


Figure 11

On considère qu'à l'échelle de l'étude (profondeur de l'ordre de plusieurs dizaines de kilomètres), on peut faire abstraction de l'épaisseur de l'écorce terrestre ; on suppose que la

vitesse des ondes sismiques est, pour toute direction de propagation, une **fonction $v(Z)$ continue et croissante** - que l'on cherche à caractériser - de la profondeur notée Z .

On note Δ la distance épacentrale : $\Delta = ES$. On étudie les rais situés dans le plan EXZ . S est placé sur l'axe EX .

3.1. En assimilant la partie étudiée du manteau à un empilement de différentes strates telles que $v'' > v' > v$, montrer que la valeur absolue de la quantité $\frac{\sin i(Z)}{v(Z)}$ est constante, pour un rai donné. On nomme paramètre du rai et note p cette valeur absolue, qui est fonction du rai considéré.

Chaque rai étudié ici possède un « point bas » noté P (voir figure 11, page précédente), de profondeur notée h (et dont la valeur est fonction du rai considéré).

3.2. Etablir une relation entre le paramètre p d'un rai et la vitesse de propagation des ondes au niveau de son point bas.

3.3. 3.3.1. Chaque rai présente une symétrie par rapport à une droite ; laquelle ?

3.3.2. Donner, précisément mais sans calcul, la raison de cette propriété.

On considère deux rais issus de E , infiniment voisins, coupant le sol en deux points M et M' (voir la figure 12, ci-dessous).

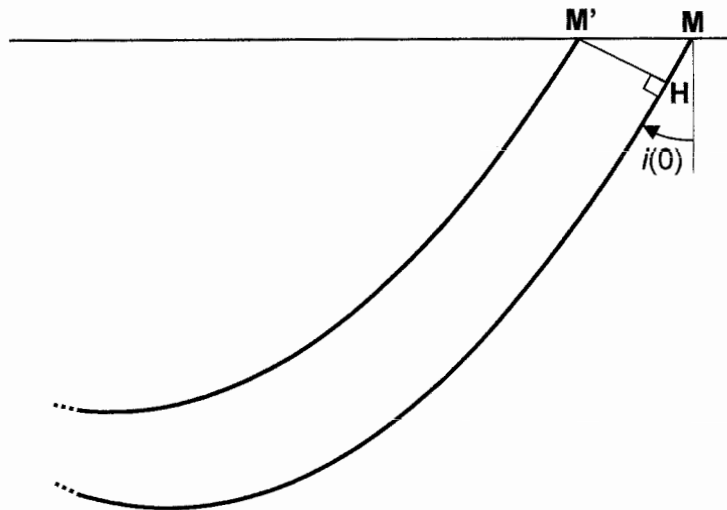


Figure 12

On note Δ la distance épacentrale du point M , et $(\Delta - d\Delta)$ celle du point M' ; $d\Delta$ est un infiniment petit.

On **admet** que le point M' et le point H , projeté orthogonal de M' sur le rai passant par M , perçoivent simultanément l'onde sismique émise par E .

On note dt le temps (très court) entre les perceptions de l'onde en M' et en M , et $i(0)$ l'angle d'incidence, en $Z = 0$, du rai coupant le sol en M .

La portion de rai entre H et M peut ici être assimilée à sa tangente en M .

3.4. Etablir le lien entre la « vitesse apparente au sol » $v_a = \frac{d\Delta}{dt}$ et le paramètre p du rai passant par le point M .

On **admet** la formule de Herglotz-Wiechert :
$$h(\Delta) = \frac{1}{\pi} \int_{\Delta'=0}^{\Delta'=\Delta} \text{Argch} \left(\frac{v_a(\Delta)}{v_a(\Delta')} \right) d\Delta'.$$

On suppose connu le graphe, obtenu expérimentalement, de la fonction $t(\Delta)$ qui relie le temps de propagation de l'onde (de E à S) à la distance épacentrale $\Delta = ES$.

3.5. Montrer, sans calcul, qu'il est alors possible d'en déduire des points du graphe de la vitesse de propagation en fonction de la profondeur.

VOIR LA PARTIE D PAGE(S) SUIVANTE(S)

D. ETUDE DE SISMOMÈTRES

0. Question préalable

Si, dans l'étude d'un sismomètre, le référentiel géocentrique est assimilé à un référentiel galiléen avant le séisme, peut-il encore être considéré comme tel pendant le séisme ? Justifier votre réponse.

Dans toute cette partie D, on considère que le référentiel d'étude, noté R , est galiléen et que $g = \|\vec{g}\|$ est uniforme. Localement le sol est mis en mouvement par rapport à R sous l'effet des secousses sismiques que l'on souhaite étudier. Ces secousses ont, en général, trois composantes : une verticale et deux horizontales. On s'intéresse uniquement dans ce problème aux secousses verticales ; on considère donc que **le sol est animé par rapport à R d'un mouvement de translation rectiligne, verticale et non uniforme.**

I. Un premier modèle de sismomètre vertical

Le sismomètre proposé est constitué d'un point matériel M de masse m , relié à un point A d'un châssis lui-même solidaire du sol en vibration dans R . La liaison de M au châssis est modélisée par un ressort de longueur $L(t)$ à l'instant t , de longueur au repos L_0 , et de constante de raideur k , associé à un amortisseur exerçant sur le point matériel une force égale à : $\vec{F}_v = -h\dot{L}\vec{u}_z$, où \dot{L} désigne la dérivée temporelle de $L(t)$, et \vec{u}_z est le vecteur unitaire vertical descendant.

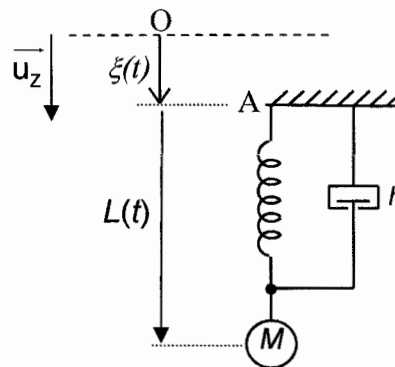


Figure 13 : Modèle de sismomètre vertical

On note O un point fixe dans le référentiel galiléen R . Le mouvement du sol par rapport au référentiel galiléen R est représenté par $\xi(t)$ et le mouvement de M par rapport au châssis, donc par rapport au sol, est représenté par $L(t)$. On note L_1 la longueur du ressort à l'équilibre en l'absence de tremblement de terre (donc lorsque ξ est constamment nul).

1.1 Déterminer L_1 en fonction de m , g , k et L_0 .

Dans toute la suite de cette question 1, on pose $z(t) = L(t) - L_1$, et on suppose qu'un système d'acquisition permet d'enregistrer directement $z(t)$.

1.2 Exprimer le vecteur accélération du point M dans \mathbf{R} en fonction de $\frac{d^2\xi}{dt^2}$, $\frac{d^2z}{dt^2}$ et \vec{u}_z .

1.3 En présence d'une onde sismique, le point A est animé d'un mouvement qu'on modélise ici par $\xi(t) = a \cos(\omega t)$. En traduisant les lois de la mécanique dans le référentiel \mathbf{R} , montrer que l'équation du mouvement de M peut se mettre sous la forme :

$$\frac{d^2z}{dt^2} + \frac{\omega_0}{Q} \frac{dz}{dt} + \omega_0^2 z = \omega^2 a \cos(\omega t)$$

1.4 1.4.1. Exprimer la pulsation propre ω_0 et le facteur de qualité Q en fonction de m , k et h .

1.4.2. Calculer ω_0 et le facteur de qualité Q sachant que : $m = 10 \text{ kg}$, $k = 1,0 \cdot 10^3 \text{ N.m}^{-1}$ et $h = 2,1 \cdot 10^2 \text{ N.m}^{-1} \cdot \text{s}$.

La réponse $z(t)$ du sismographe à l'excitation $\xi(t) = a \cos(\omega t)$ est égale à la somme d'un terme transitoire $z_{RT}(t)$, et d'un terme correspondant au régime permanent sinusoïdal (ou sinusoïdal forcé), noté $z_{RPS}(t)$.

1.5 1.5.1. Déterminer la valeur Q_C du facteur de qualité Q pour laquelle le régime transitoire est apériodique critique.

1.5.2. Quelle est alors, pour cette valeur Q_C de Q, la forme générale du terme transitoire $z_{RT}(t)$?

1.6. On se place dans le cas où $\xi(t) = 0$ (absence de tremblement de terre, ou étude de la relaxation après passage du séisme). A l'instant $t = 0$, $z = z_0 > 0$, et $\dot{z} = 0$.

1.6.1. Calculer, à valeur fixée de ω_0 , les valeurs du quotient $\frac{z(t)}{z_0}$ à l'instant

$t = T_0 = \frac{2\pi}{\omega_0}$ dans les deux cas suivants : $Q = 0,5$; $Q = 10$.

1.6.2. Quel ordre de grandeur doit-on choisir pour le facteur de qualité, afin d'avoir une relaxation rapide ?

Dans la suite, on s'intéresse au régime permanent sinusoïdal, pour lequel la solution est de la forme $z(t) = b \cos(\omega t + \varphi)$. Comme en électrocinétique, on introduit la grandeur complexe associée $\underline{z}(t) = b \exp[j(\omega t + \varphi)]$, avec $j^2 = -1$.

1.7. 1.7.1. Établir l'expression du rapport b/a et du déphasage φ en fonction du rapport

$x = \frac{\omega}{\omega_0}$ et du facteur de qualité Q.

1.7.2. La figure 14 ci-contre donne l'allure du graphe de b/a en fonction de ω pour différentes valeurs de Q . Vérifier la cohérence de ce graphe avec l'expression établie de b/a obtenue à la question 1.7.1 en examinant les cas limites $\omega \rightarrow 0$ et $\omega \rightarrow \infty$.

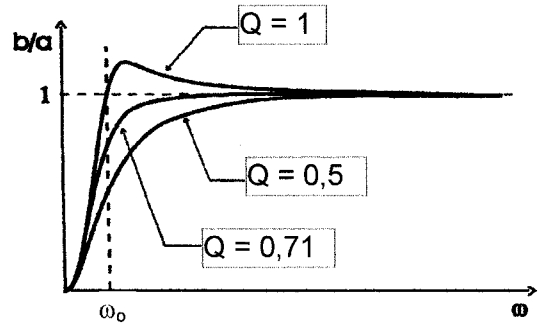


Figure 14

1.8. On pose $Y = \frac{b^2}{a^2}$. En exprimant Y en

fonction de $x' = \frac{1}{x} = \frac{\omega_0}{\omega}$, montrer qu'il ne

peut pas y avoir résonance en élongation si Q est inférieur à une valeur limite Q_{lim} que l'on déterminera.

L'utilisateur souhaite obtenir, en régime permanent sinusoïdal, une loi $z(t)$ dont l'amplitude soit, dans la mesure du possible, égale à l'amplitude du mouvement du sol.

1.9. Comment doit-il choisir la pulsation propre ω_0 par rapport à l'ordre de grandeur ω de la pulsation imposée par le séisme ?

1.10. 1.10.1. En utilisant la figure 14, expliquer quel est l'intérêt de choisir une valeur de Q proche de la valeur Q_{lim} trouvée à la question 1.8.

1.10.2. Ce choix de Q vous paraît-il compatible avec une rapidité convenable de la relaxation (i.e. avec une disparition rapide du transitoire) ?

1.11. Avec ces choix de ω_0 (question 1.9) et de Q (question 1.10), quel est le lien entre $z(t)$ et $\xi(t)$ en régime permanent sinusoïdal ?

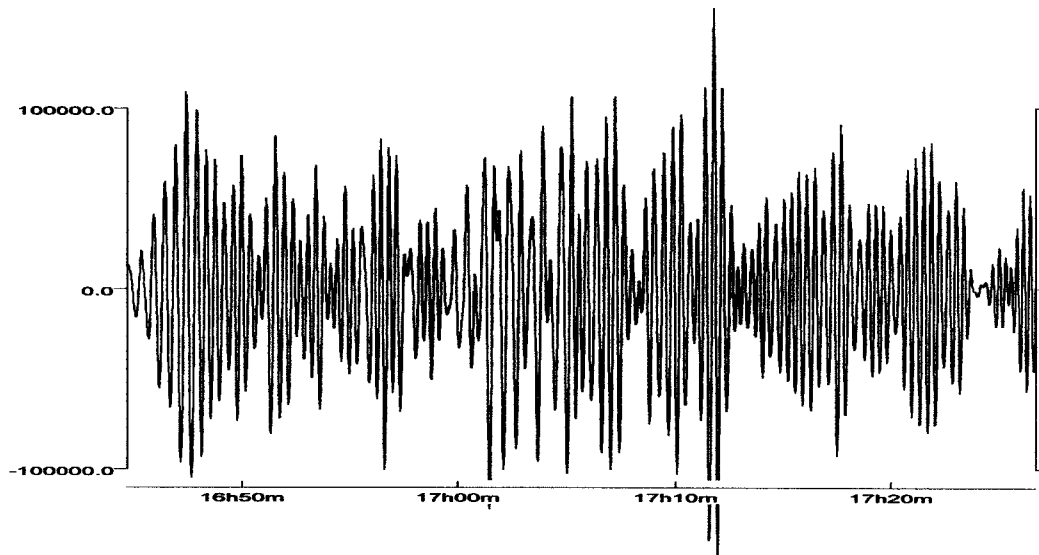


Figure 15 : extrait d'un sismogramme enregistré à Nice le 3 Mai 2006 ; séisme dans la région des îles Tonga

Dans le cas où le sismographe détecte un séisme lointain, les fréquences sismiques perçues sont de l'ordre de 0,1 Hz (voir la figure 15, page précédente).

1.12. 1.12.1. Quelle contrainte entre k et m est imposée, de ce fait, d'après le résultat de la question 1.9 ?

1.12.2. Que peut-on dire, dans ces conditions, de l'ordre de grandeur de l'allongement du ressort à l'équilibre (trouvé à la question D.1.1) ? Commenter ce résultat.

II. Exemple pratique de sismomètre à longue période

Le problème constaté ci-dessus a été résolu par l'invention de sismomètres travaillant « en rotation », comme le "sismomètre de LACOSTE", dont le principe est représenté sur la Figure 16 ci-dessous. On le modélise ici par un point matériel M de masse m , situé à l'extrémité d'une tige de masse supposée négligeable, pouvant tourner, par rapport au châssis, sans frottement autour d'un axe horizontal Ax (liaison pivot idéale) ; cet axe Ax , fixe par rapport au châssis, est orthogonal au plan de la figure 16.

Dans toute la suite, on admet que, dans ces conditions, l'action de la tige sur M se réduit à une force colinéaire à la tige.

Un ressort de constante de raideur k , de longueur au repos supposée nulle, est tendu entre un point B du châssis, situé au-dessus de A et sur la même verticale, et le point M .

Les mouvements du point M ont lieu dans le plan vertical de la figure 16 ci-dessous, plan qui passe par les points A et B .

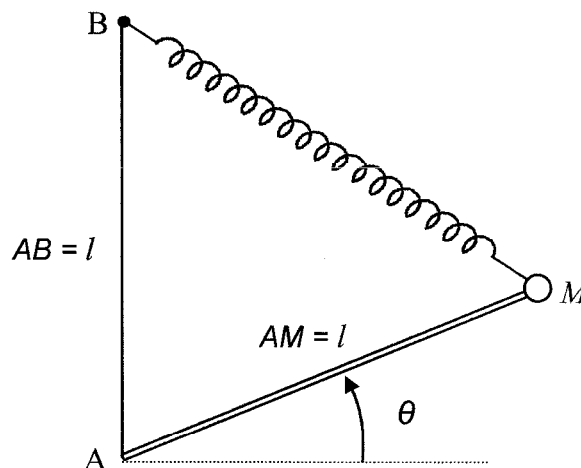


Figure 16 : Sismomètre de Lacoste

On suppose enfin que les deux longueurs constantes AM et AB sont égales. On pose : $l = AB = AM$.

L'inclinaison de la tige est repérée par l'angle θ que fait \overline{AM} avec l'horizontale.

2.1. Mouvement en l'absence de séisme :
A est fixe dans le référentiel galiléen R

- 2.1.1. Donner la relation entre l'angle $(\overline{AM}, \overline{AB})$ et l'angle θ .
- 2.1.2. Le triangle MAB étant isocèle de sommet A, en déduire l'expression de la longueur $L = BM$ du ressort en fonction de l et de l'angle θ .
- 2.1.3. Que peut-on dire de la puissance de la force exercée par la tige sur M ?
- 2.1.4. Déterminer l'énergie potentielle totale $E_p(\theta)$, somme des énergies potentielles élastique et de pesanteur, en fonction de m, k, l, g et du sinus de l'angle θ . On pourra, au besoin, utiliser la relation trigonométrique : $\cos(2x) = 1 - 2\sin^2 x$.
- 2.1.5. 2.1.5.a. Quelle relation entre m, k, l et g doit être vérifiée pour que la position $\theta = 0$ représente une position d'équilibre ?
- 2.1.5.b. Que peut-on dire, dans ces conditions, de la nature de l'équilibre ?

Lorsqu'on cherche expérimentalement à assurer la condition précédente, on constate en fait que le point M tend à se stabiliser en $\theta = -\frac{\pi}{2}$ ou en $\theta = +\frac{\pi}{2}$.

Pour éviter ce problème, on incline légèrement vers la droite le support AB ; on note α l'angle constant, positif, que fait la verticale ascendante avec le support AB.

AB et AM sont dans le plan vertical de la figure 17, représentée ci-dessous.

On a encore : $l = AB = AM$. BM est alors fonction de la somme $(\theta + \alpha)$, et de l .

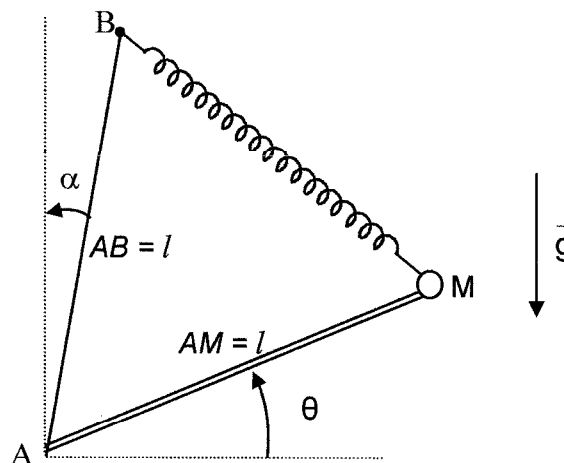


Figure 17 : cas où l'axe AB n'est pas vertical

On limite l'étude au domaine $\theta \in \left[-\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2} - \alpha\right]$.

- 2.1.6. De la même façon qu'aux questions 2.1.4 et 2.1.5, trouver quelle relation entre m, k, l, g et α doit être vérifiée pour que la position $\theta = 0$ représente une position d'équilibre.

Dans la suite, on suppose que la valeur de m a été choisie de façon à ce que la relation établie à la question 2.1.6 soit vérifiée.

2.1.7. 2.1.7.a. Donner alors une expression plus légère de E_P en fonction de k , l , α et de l'angle θ .

2.1.7.b. Etudier la stabilité de la position d'équilibre $\theta = 0$.

2.1.8 Dans cette question, on étudie des petites oscillations au voisinage de $\theta = 0$, et on retient seulement, dans l'expression de l'énergie potentielle totale $E_P(\theta)$ établie à la question 2.1.7, les termes d'ordre inférieur ou égal à deux en θ .

2.1.8.a. A partir d'une analyse énergétique du problème, montrer que $\theta(t)$ obéit à l'équation différentielle : $\frac{d^2\theta}{dt^2} + \omega_0'^2\theta = 0$ et déterminer la nouvelle expression de la pulsation propre ω_0' en fonction de k , m et de l'angle α .

2.1.8.b. On donne $l = 60 \text{ cm}$; $g = 9,8 \text{ m.s}^{-2}$; comment doit-on choisir numériquement les valeurs de l'angle α et du rapport k/m pour obtenir une période propre égale à 10 s ? Commenter.

On suppose qu'à $t = 0$, θ est très légèrement inférieur à $\frac{\pi}{2} - \alpha$, $\dot{\theta}$ étant nul.

2.1.8.c. L'évolution de $\theta(t)$ reste-t-elle à caractère oscillant ? Dans l'affirmative, que peut-on dire de l'amplitude angulaire des oscillations ?

Dans toute la suite, on se limite de nouveau au cas des petites oscillations au voisinage de $\theta = 0$.

2.1.9. Dédurre, de l'expression de l'énergie potentielle totale $E_P(\theta)$ limitée aux termes d'ordre inférieur ou égal à deux en θ , l'expression approchée de la composante selon l'unitaire orthoradial \vec{u}_θ (voir la figure 18, ci-dessous) de la résultante des forces que le ressort et la pesanteur exercent sur M.

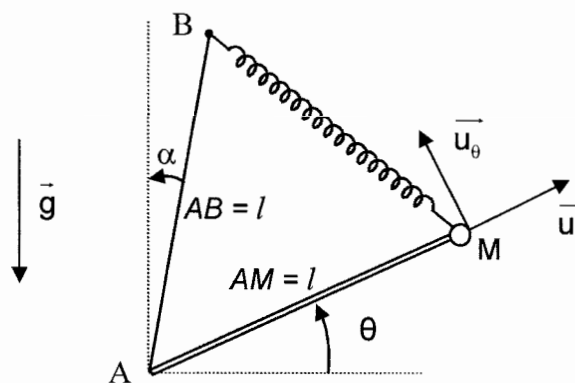


Figure 18

2.2 Comportement lors de la détection d'un séisme

On suppose que l'ensemble de ce dispositif est soumis au même tremblement de terre que dans la partie D.1 (voir la figure simplifiée 19, ci-dessous).

Un dispositif amortisseur exerce sur le point matériel une force égale à : $\vec{F}_v = -h l \dot{\theta} \vec{u}_\theta$, .

2.2.1. La convention d'orientation étant descendante, montrer que le déplacement relatif $z(t) = -l\theta(t)$ vérifie l'équation différentielle

$$\text{linéaire : } \frac{d^2 z}{dt^2} + \frac{h}{m} \frac{dz}{dt} + \omega_0'^2 z = -\frac{d^2 \xi}{dt^2}$$

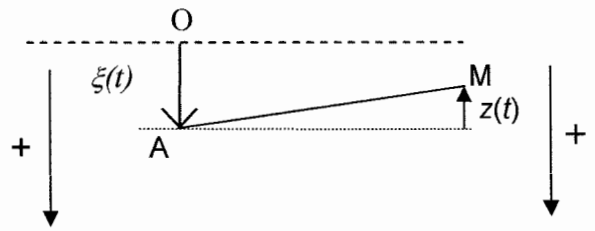


Figure 19

2.2.2. Comment convient-il de choisir numériquement la valeur du rapport h/m , sachant que la période propre vaut 10 s ?

En pratique, on peut, de façon plus commode, régler les caractéristiques d'inertie, de rappel ou de frottement, grâce à des capteurs électromagnétiques et à des boucles de réaction. Ce sujet n'aborde pas l'étude de ces systèmes à boucle(s) active(s) de réaction.

III. Un exemple de capteur du mouvement du sismomètre de Lacoste

Une bobine de N spires, de masse, résistance et auto-inductance L négligeables, liée au bras AM du sismomètre de Lacoste étudié dans la partie D.2.2 ci-dessus, est placée à la distance l de O, sous le point M. Sa longueur et le diamètre de sa section droite sont supposés très faibles devant l . La vitesse, **dans le référentiel du châssis**, de chaque point de la bobine vaut sensiblement $\frac{dz}{dt} \vec{u}_z$.

Cette bobine est soumise au champ magnétique d'un **aimant permanent** de forme torique, **solidaire du châssis** du sismographe. Le champ magnétique est supposé radial et de norme uniforme (notée B) dans l'entrefer, et permanent dans le référentiel du châssis.

On note l_b la longueur totale de fil de la bobine.

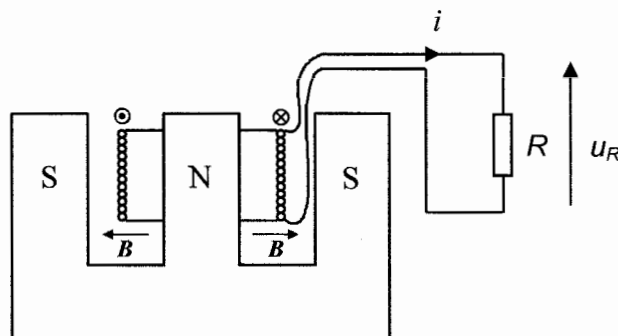


Figure 20 : Montage avec une bobine permettant l'enregistrement du mouvement

La bobine est fermée sur une résistance R . On notera avec attention, figure 20, le sens de l'enroulement du fil de la bobine ; on rappelle que l'unitaire \vec{u}_z est vertical descendant .

3.1. Après avoir évalué $\frac{dz}{dt} \vec{u}_z \wedge \vec{B}$, montrer que l'intensité du courant qui circule dans le circuit est liée aux variations de z par la relation : $i = \frac{K}{R} \frac{dz}{dt}$, où K est une constante que l'on déterminera en fonction de B et de l_b .

3.2. En déduire la résultante des forces de Laplace exercées sur la bobine en fonction de B , l_b et i , puis en fonction de la constante K introduite ci-dessus, de R et de $\frac{dz}{dt}$.

La bobine étant de masse négligeable, cette résultante correspond à une force supplémentaire exercée sur la masse m .

3.3. 3.3.1. De même façon qu'à la question 2.2.1, écrire la nouvelle équation différentielle vérifiée par $z(t)$ et $\xi(t)$.

3.3.2. Quelle(s) caractéristique(s) mécanique(s) du sismographe a-t-on ainsi modifiée(s) ?

3.4. 3.4.1. Peut-on dire que la tension u_R aux bornes de R est proportionnelle à $z(t)$?

3.4.2. Quel traitement doit-on appliquer au signal électrique pour obtenir une tension proportionnelle à $z(t)$?

3.5. On considère le montage électrique présenté sur la figure 21 ci-dessous.

3.5.1. Déterminer sa fonction de transfert $\underline{H}(j\omega)$, l'amplificateur opérationnel étant supposé idéal et fonctionnant en régime linéaire .

3.5.2. a. Quelles sont les fonctions réalisées par ce montage à basse et à haute fréquence ?
 b. Préciser les notions de « basse et haute fréquence », en fonction de la valeur du produit R_2C .

3.6. On connecte l'entrée du montage ci-dessous en parallèle sur la résistance R du montage de la figure 20 ; ainsi, $v_1 = u_R$. R_1 est supposée très supérieure à R .

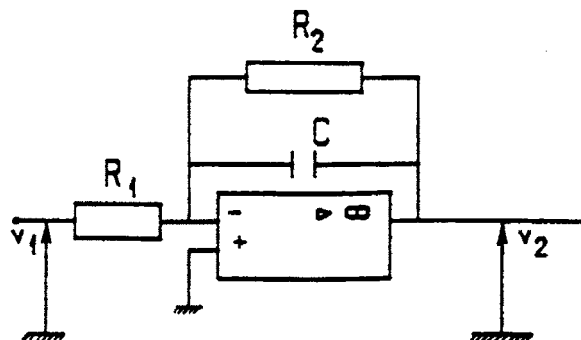


Figure 21 : Montage de traitement de la tension aux bornes de la résistance R

3.6.1. La présence de ce nouveau montage modifie-t-elle sensiblement, par rapport aux conditions évoquées dans les questions 3.1 à 3.3 , les caractéristiques de l'amortissement ? Justifier avec soin.

3.6.2.

3.6.2.a. On souhaite obtenir une tension de sortie v_2 proportionnelle à $z(t)$, en régime permanent sinusoïdal pour des fréquences sismiques de l'ordre de 0,1 Hz. Indiquer comment il convient de choisir l'ordre de grandeur du produit R_2C .

3.6.2.b. Proposer des ordres de grandeur pratiques pour R_2 et pour C .

FIN DE L'ÉNONCÉ

SESSION DE 2008

**CONCOURS EXTERNE
DE RECRUTEMENT DE PROFESSEURS AGRÉGÉS**

Section : SCIENCES PHYSIQUES

Option : CHIMIE

PROBLÈME DE CHIMIE

Durée : 6 heures

Calculatrice électronique de poche – y compris programmable, alphanumérique ou à écran graphique – à fonctionnement autonome, non imprimante, autorisée conformément à la circulaire n° 99-186 du 16 novembre 1999.

L'usage de tout ouvrage de référence, de tout dictionnaire et de tout autre matériel électronique est rigoureusement interdit.

Dans le cas où un(e) candidat(e) repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il (elle) le signale très lisiblement sur sa copie, propose la correction et poursuit l'épreuve en conséquence.

De même, si cela vous conduit à formuler une ou plusieurs hypothèses, il vous est demandé de la (ou les) mentionner explicitement.

NB : Hormis l'en-tête détachable, la copie que vous rendrez ne devra, conformément au principe d'anonymat, comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé comporte notamment la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devrez impérativement vous abstenir de signer ou de l'identifier.

Tournez la page S.V.P.

L'ÉPREUVE EST CONSTITUÉE DE DEUX PROBLÈMES INDÉPENDANTS.

PREMIER PROBLÈME

DÉSULFURATION DE GAZOLES

Les normes antipollution demandent un taux de soufre de plus en plus faible dans les carburants. Dans cette partie, on aborde l'étude de divers réacteurs où peuvent se produire les hydrodésulfurations, c'est-à-dire l'obtention d'hydrocarbures et de sulfure d'hydrogène par réaction entre des composés soufrés et du dihydrogène.

Les composés organiques soufrés considérés dans ce problème ne contiennent qu'un atome de soufre par molécule.

Les notations suivantes seront employées :

Q_e : débit volumique total à l'entrée du réacteur, exprimé, par exemple, en $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$;
 Q_s : débit volumique total à la sortie du réacteur, exprimé, par exemple, en $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$;
 n_i : quantité de matière, dans une phase, du constituant A_i de masse molaire M_i ;
 C_i ou $[A_i]$: concentration molaire du constituant A_i dans une phase de volume V , $C_i = n_i/V$;
 $F_{i,e}$: flux d'entrée, dans le réacteur, du constituant A_i , exprimé, par exemple, en $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$;
 $F_{i,s}$: flux de sortie, du réacteur, du constituant A_i , exprimé, par exemple, en $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$.

En notant A_j un produit et A_i un réactif :

D_i : le débit molaire, exprimé, par exemple, en $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$, de consommation ($D_i > 0$) de A_i par la transformation chimique ;
 D_j : le débit molaire, exprimé, par exemple, en $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$, de production ($D_j > 0$) de A_j par la transformation chimique ;
 r_j ou R_j vitesses de formation du produit A_j ;
 r_i ou R_i vitesses de disparition du réactif A_i .

Les vitesses ainsi définies sont positives, il s'agit de débits molaires spécifiques de transformation chimique, c'est-à-dire de la quantité de A_j ou de A_i transformée par unité de temps, quantité rapportée à une unité d'extensivité qui dépend du problème traité :

- r_j ou r_i : vitesse en milieu homogène, exprimée, par exemple, en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, rapportée au volume V (m^3) du milieu ;
- R_j ou R_i vitesse en présence d'un catalyseur, exprimée, par exemple, en $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, rapportée à la masse m_{cat} (kg) du catalyseur.

Les transformations chimiques étudiées sont censées se dérouler dans les **réacteurs idéaux** suivants :

- réacteur fermé parfaitement agité (RPAF) : il n'y a ni flux entrant, ni flux sortant ;
- réacteur parfaitement agité continu (RPAC) : il y a un flux entrant et un flux sortant ;
- réacteur piston (RP) : il s'agit d'un réacteur ouvert où réactifs et produits progressent en bloc dans la direction de l'axe du réacteur (comme un piston dans un cylindre) en tranches parallèles successives n'échangeant pas de matière entre elles.

L'expression « parfaitement agité » signifie, en fait, de composition, pression et température uniformes dans tout le volume V du réacteur.

Le catalyseur éventuellement présent demeure intégralement dans le réacteur.

Dans les 3 cas, des transferts énergétiques avec le milieu extérieur sont possibles.

Lors de transformations dans un RPAC ou un RP, seuls les régimes permanents et les fonctionnements isothermes sont considérés.

Partie A. Étude des réacteurs en milieu pseudo-homogène.

Dans cette première approche, on considère que tout se passe comme si le milieu réactionnel était homogène (une phase liquide).

A.I. Relations générales.

A.I.1. Quel que soit le réacteur, à chaque instant et pour un réactif A_i , on peut écrire :

$$F_{i,e} = F_{i,s} + D_i + \frac{dn_i}{dt} \quad (I)$$

Quel que soit le réacteur, à chaque instant et pour un produit A_j on peut écrire :

$$D_j + F_{j,e} = F_{j,s} + \frac{dn_j}{dt} \quad (I')$$

Quelle est la signification chimique des relations (I) et (I') ?

A.I.2. Quelle relation lie D_i , r_i et V dans un réacteur parfaitement agité pour un réactif ?
Quelle relation lie D_j , r_j et V dans un réacteur parfaitement agité pour un produit ?

A.II. Réacteur fermé parfaitement agité RPAF.

A.II.1. Que deviennent les relations (I) et (I') dans un RPAF de volume V constant ?

A.II.2. Exprimer r_i et r_j .

Des mesures effectuées à 360 °C ont conduit aux résultats suivants (Tableau I), en notant RS le composé sulfuré. La concentration en dihydrogène est considérée comme constante au cours de la transformation.

t / h	0	0,5	0,9	1,5	2,2	3,0
$[RS] / \text{mol.m}^{-3}$	30,0	22,3	17,4	12,1	8,0	5,1

Tableau I : Évolution des concentrations de RS au cours du temps dans un RPAF.

A.II.3. Déterminer l'ordre partiel par rapport à RS ainsi que la valeur de la constante apparente de vitesse. On applique la méthode intégrale.

A.III. Réacteur parfaitement agité continu RPAC.

On se limite aux réacteurs fonctionnant en régime permanent et dont les débits volumiques totaux d'entrée et de sortie sont égaux.

Le temps de passage τ est défini par $\tau = V/Q_e$.

A.III.1. Que représente le temps de passage τ ?

A.III.2. Quelle relation lie $C_{i,s}$ (concentration du constituant A_i à la sortie du réacteur) et C_i (concentration du constituant A_i dans le réacteur) ?

A.III.3. A l'aide de la relation (I), exprimer r_i (vitesse de disparition d'un réactif A_i).
D'un point de vue cinétique quel intérêt présente un RPAC ?

A.III.4. Dans le cas d'un unique réactif R, on note n l'ordre de la réaction, les ordres partiels par rapport aux produits étant nuls. Etablir une relation liant $[R]_s$, $[R]_e$, n , τ et k la constante de vitesse.

Des mesures effectuées à 360 °C ont conduit aux résultats suivants (Tableau II), en notant RS le composé sulfuré. Le dihydrogène est en excès, sa consommation est considérée comme négligeable au cours de la transformation. On opère avec le même composé que dans la question A.II.3.

La concentration d'entrée du composé sulfuré est $[RS]_e = 30,0 \text{ mol.m}^{-3}$.

τ / h	1,2	2,1	2,8	3,9	5,0	9,0
$[RS]_s / \text{mol.m}^{-3}$	17,3	13,3	11,2	9,0	7,5	4,7

Tableau II : Évolution des concentrations de RS en fonction du temps de passage dans un RPAC.

A.III.5. Déterminer l'ordre partiel par rapport à RS ainsi que la valeur de la constante apparente de vitesse.

A.III.6. Comparer les lois de vitesse obtenues dans les deux réacteurs. Conclusion.

A.IV. Vitesse « initiale ».

Il peut être utile d'étudier l'évolution aux tous premiers instants de la transformation, lorsque les quantités de produits sont négligeables devant celles des réactifs. On considère alors la vitesse dite « initiale » ou à avancement nul.

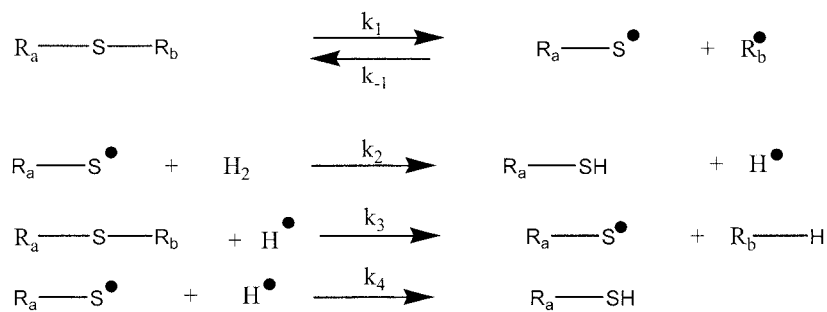
A.IV.1. Montrer que, lors de l'utilisation d'un RPAC, on ne peut atteindre directement la vitesse « initiale ».

A.IV.2. Proposer le principe d'une méthode de détermination de la vitesse « initiale » basée sur une extrapolation.

A.V. AEQS.

A.V.1. Rappeler quelles conditions doivent être remplies pour pouvoir appliquer l'approximation des états quasi-stationnaires à une espèce.

A.V.2. Pour la désulfuration d'un composé R_a-S-R_b on a pu envisager un mécanisme qui comprend, entre autres, les étapes suivantes :



Appliquer l'AEQS au radical R_aS lors d'une réaction dans un RPAC en régime permanent en admettant que cette espèce n'intervient que dans les étapes écrites plus haut.

A.VI. Réacteur piston RP.

La figure I ci-dessous une représentation simplifiée d'un réacteur en écoulement piston.

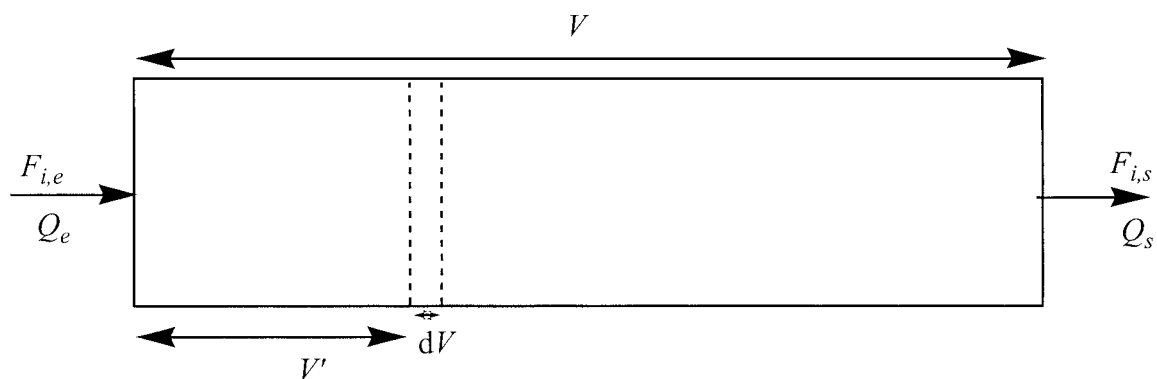


Figure I : Représentation schématique d'un réacteur piston.

On considère une tranche fixe de réacteur, infiniment mince, supposée parfaitement agitée et dont de volume dV . Cette tranche est repérée par son abscisse V' , comptée en volume depuis l'entrée du réacteur.

A.VI.1. Quel est l'intérêt de repérer une tranche infinitésimale de volume dV par son abscisse V' plutôt que par son abscisse axiale x (distance entre l'entrée du réacteur et la tranche) ?

A.VI.2. Écrire le bilan de matière sur le réactif A_i dans un mini-réacteur parfaitement agité de volume dV . En déduire une première expression de la vitesse r_i .

A.VI.3. En utilisant la relation précédente et la relation existant à l'abscisse V' qui relie le flux molaire de A_i et le débit volumique total, établir une deuxième expression de la vitesse r_i . Cette expression se met sous la forme d'une somme de deux termes. Donner une signification chimique à chacun de ces termes.

A.VI.4. Quelle est l'expression du temps de séjour vrai t_S d'un constituant A_i ? Ce temps de séjour varie-t-il avec la nature du constituant ?

A.VI.5. Peut-on établir une relation entre le temps de séjour vrai t_S et le temps de passage τ défini par $\tau = V/Q_e$?

A.VI.6. On se place dans le cas particulier où le débit volumique total reste égal au débit d'entrée Q_e .

A.VI.6.a. Écrire une troisième expression de la vitesse r_i en fonction de C_i et de τ .

A.VI.6.b. Peut-on établir une analogie entre un RPAF et un RP ? Justifier brièvement.

A.VI.6.c. Dans le cas d'un unique réactif R, on note n l'ordre de la réaction, les ordres partiels par rapport aux produits étant nuls. Établir une relation liant $[R]_s$, $[R]_e$, n , τ et k la constante de vitesse.

A.VII. Comparaison : RPAC et RP.

On se limite aux réacteurs dont les débits volumiques totaux d'entrée et de sortie sont égaux. Pour chaque réacteur, la concentration d'un réactif à l'entrée est $C_{i,e}$; la concentration de ce même constituant à la sortie est $C_{i,s}$.

On note τ_A et τ_P les temps de passage respectivement dans un RPAC et un RP, permettant de passer de $C_{i,e}$ à $C_{i,s}$.

A.VII.1. Exprimer τ_A en fonction de $C_{i,e}$, $C_{i,s}$ et r_i .

A.VII.2. Exprimer τ_P en fonction de $C_{i,e}$, $C_{i,s}$ et r_i .

A.VII.3. Proposer une méthode graphique, mettant en jeu une courbe dont l'abscisse est la concentration C_i , permettant de comparer τ_A et τ_P .

A.VII.4. On se place dans le cas d'un unique réactif R. On note n l'ordre de la réaction, les ordres partiels par rapport aux produits étant nuls.

A.VII.4.a. Pour quels ordres a-t-on $\tau_A > \tau_P$? Pour quels ordres a-t-on $\tau_A < \tau_P$? Conclusion ? Justifier qualitativement l'influence du signe de l'ordre.

A.VII.4.b. On définit le taux de conversion x par : $x = \frac{C_e - C_s}{C_e}$.

Lorsque l'ordre vaut un, on désire un taux de conversion de 99 %. Quelle doit alors être la valeur de V_A/V_P , rapport des volumes V_A d'un RPAC et V_P d'un RP, toutes choses étant égales par ailleurs ? Que devient ce rapport lorsque l'ordre vaut deux ? Commenter brièvement.

Partie B. Influence du réacteur sur l'ordre apparent en « soufre total »

Un gazole contient naturellement plusieurs composés organiques soufrés. Pour simuler un gazole on étudie le comportement d'un mélange de 4 sulfures R_iS . La vitesse d'hydrodésulfuration de chacun d'eux suit une loi du premier ordre par rapport à R_iS dans les conditions des expériences (5 MPa, 360 °C). Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau III.

On note :

$C_{tot,e}$: la concentration totale en soufre à l'entrée du réacteur, $C_{tot,e} = \sum_{i=1}^4 C_{i,e}$

$C_{tot,s}$: la concentration totale en soufre en sortie du réacteur, $C_{tot,s} = \sum_{i=1}^4 C_{i,s}$

Constituant	R_1S	R_2S	R_3S	R_4S
$C_{i,e} / \text{mol.m}^{-3}$	45,0	15,0	30,0	10,0
$k_{app,i} / \text{h}^{-1}$	12,0	1,2	0,6	0,3

Tableau III : Concentration d'entrée des constituants individuels et constantes apparentes de premier ordre.

Dans les deux réacteurs ouverts étudiés, on se place dans le cas particulier où le débit volumique total reste égal au débit d'entrée Q_e .

B.I.1. Rappeler dans chaque cas (RPAC et RP) l'expression donnant $C_{i,s}$ en fonction de $C_{i,e}$, $k_{app,i}$, et τ .

B.I.2. Indiquer dans chaque cas (RPAC et RP), l'expression donnant $C_{tot,s}$ en fonction de $C_{i,e}$, $k_{app,i}$, et τ . Montrer, que dans le cas général, l'évolution de $C_{tot,s}$ ne peut pas être décrite comme résultant d'une loi de vitesse globale d'ordre un.

B.II. Dans le cas d'un RPAC, on obtient les résultats rassemblés dans le tableau IV :

τ / h	1,2	2,1	2,8	3,9	5,0	9,0
$C_{tot,s} / \text{mol.m}^{-3}$	39,3	25,4	21,4	17,2	14,4	9,1

Tableau IV : Évolution de la concentration totale en soufre $C_{tot,s}$ en fonction du temps de passage dans un RPAC.

Montrer, qu'avec une précision usuelle en cinétique chimique, la vitesse de disparition en « soufre total » admet un ordre apparent dont on donnera la valeur.

B.III. Une simulation de même nature donne un ordre apparent de 1,77 par rapport à $C_{tot,s}$ dans un RP. Comment interpréter la différence entre les ordres apparents selon la nature du réacteur ?

B.IV. Les résultats précédents montrent qu'une étude cinétique de la désulfuration nécessite de déterminer la concentration en sortie de chacun des dérivés soufrés. Proposer une méthode permettant une telle analyse.

Partie C. Étude du fonctionnement d'un réacteur parfaitement agité continu.

C.I. Temps de mélange.

Le temps de mélange t_m est la durée nécessaire pour atteindre une homogénéisation complète du fluide. On utilise souvent $t_{m,95}$ temps de mélange à 95 % d'homogénéisation.

Pour déterminer si cette valeur est atteinte, on utilise une méthode conductimétrique. Le traceur employé est une solution aqueuse de chlorure de sodium (50 g.L^{-1}), le détecteur est une sonde conductimétrique placée au voisinage du fond du réacteur et reliée à un système d'acquisition.

Le protocole opératoire est le suivant :

- remplissage du réacteur avec de l'eau distillée ($V = 185 \text{ mL}$) ;
- démarrage de l'agitation et de l'acquisition ;
- injection rapide de $0,20 \text{ mL}$ de solution de traceur à l'aide d'une seringue ;
- fin de l'acquisition lorsque le signal de la sonde semble être stabilisé depuis au moins une minute.

La sonde et les points d'injection sont sensiblement dans un même plan vertical.

L'obtention de la courbe de concentration C en chlorure de sodium permet de déterminer le temps pour lequel on atteint à plus ou moins 5 % la concentration à temps dit infini C_{inf} correspondant à l'homogénéisation complète.

La figure II ci-après donne un exemple représentatif de l'évolution du rapport C/C_{inf} au cours du temps obtenu lors d'une expérience.

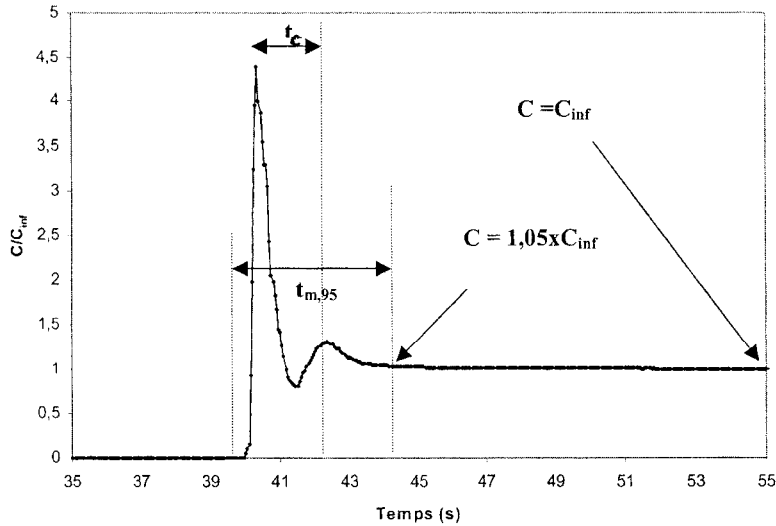


Figure II : Exemple de courbe de concentration normalisée en fonction du temps.

C.I.1. Rappeler (15 lignes maximum) le principe de la conductimétrie.

C.I.2. Quelle que soit la hauteur du point d'injection, on obtient une courbe présentant deux maxima au cours du temps. Proposer une interprétation de cette observation.

C.I.3. Pourquoi cherche-t-on à atteindre ce temps de mélange ?

C.II. Régime chimique.

En pratique, les réactions d'hydrodésulfuration se déroulent en présence d'un catalyseur. Dans la suite du problème on utilise du sulfure de molybdène promu par du cobalt et supporté sur alumine.

Pour chacune des expériences, la température du réacteur est maintenue à 340 °C ; la pression vaut 3,1 MPa et le débit volumique de gazole (liquide) reste égal au débit d'entrée Q_e .

On utilise un gazole de masse volumique $\rho_{GO} = 863 \text{ kg.m}^{-3}$, supposée constante lors des transformations et dont la concentration massique initiale en soufre total est $C_{ppm} = 7600 \text{ ppm}$, soit $7600 \cdot 10^{-6} \text{ g}$ de soufre dans 1g de gazole.

On rappelle la masse molaire du soufre : $M_S = 32 \cdot 10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}$.

R , la vitesse de transformation, est ramenée à la masse m_{cat} de catalyseur employée.

R_{HDS} est la vitesse d'hydrodésulfuration globale exprimée en $\text{mol.h}^{-1}.\text{kg}^{-1}$.

τ_c , le temps de contact, est défini par le rapport du volume du catalyseur V_{cat} au débit

volumique de gazole Q_e : $\tau_c = \frac{V_{cat}}{Q_e}$.

Une réaction en catalyse hétérogène est usuellement décomposée en sept étapes, quatre dépendent de la diffusion, trois sont de nature chimique. On souhaite vérifier que les conditions opératoires choisies font que l'hydrodésulfuration est bien conduite en régime chimique, c'est à dire que la vitesse n'est pas imposée par des limitations diffusionnelles.

C.II.1. Catalyse hétérogène.

C.II.1.a. Citer les étapes d'une réaction procédant par catalyse hétérogène. D'un point de vue cinétique, préciser la nature physique ou chimique de chacune d'entre elles.

C.II.1.b. Rappeler brièvement le ou les rôle(s) joué(s) par un promoteur en catalyse hétérogène.

C.II.2. Vitesse d'hydrodésulfuration globale.

On note :

$C_{tot,e}$: la concentration totale en soufre à l'entrée du réacteur, exprimée en mol.m^{-3} ;

$C_{tot,s}$: la concentration totale en soufre en sortie du réacteur, exprimée en mol.m^{-3} ;

x : le taux de conversion, $x = \frac{C_{tot,e} - C_{tot,s}}{C_{tot,e}}$.

C.II.2.a. Quelle est la valeur de $C_{tot,e}$ dans le gazole étudié ?

C.II.2.b. Etablir la relation exprimant R_{HDS} en fonction de $C_{tot,e}$, x , Q_e et m_{cat} .

C.II.2.c. Etablir la relation exprimant R_{HDS} en fonction de $C_{tot,e}$, x , τ_c et ρ_{cat} , masse volumique du catalyseur.

C.II.3. Influence de l'agitation.

Toutes les expériences de ce paragraphe ont été conduites avec un même débit entrant de dihydrogène et un même débit volumique de gazole $Q_e = 0,5 \text{ mL.min}^{-1}$.

Une première série d'expériences a été faite avec une masse $m_{cat} = 1,9 \text{ g}$ et une taille moyenne de grains de catalyseur égale à $0,15 \text{ mm}$. Une seconde série d'expériences a été faite avec une masse $m_{cat} = 3,4 \text{ g}$ et une taille moyenne de grains de catalyseur égale à $1,25 \text{ mm}$. Dans chaque cas la vitesse d'agitation est comprise entre 300 et 1300 tr.min^{-1} .

La figure III présente, pour les deux séries d'expériences, les variations de R_{HDS} en fonction de la vitesse d'agitation.

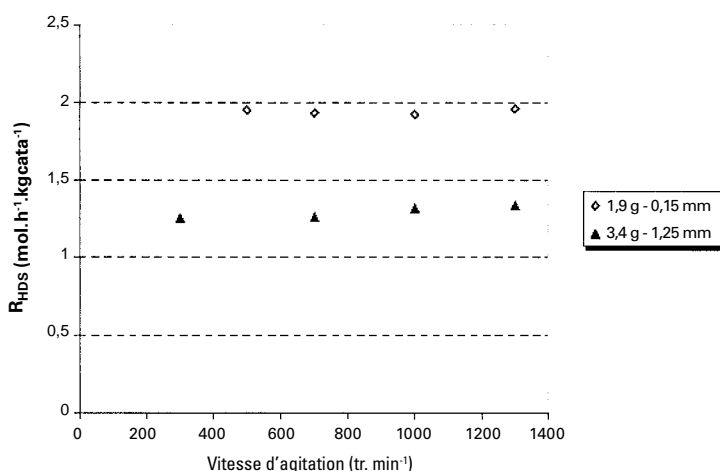


Figure III : Vitesse d'hydrodésulfuration globale en fonction de la vitesse d'agitation pour deux tailles moyennes de grains de catalyseur.

C.II.3.a. Qu'observe-t-on pour chaque série d'expériences. Que peut-on en déduire concernant le régime cinétique ?

C.II.3.b. Justifier la différence entre les deux vitesses.

C.II.3.c. Calculer le taux de conversion moyen dans chacune des deux séries d'expériences.

C.II.4. *Influence de la masse de catalyseur.*

On réalise une série d'expériences en maintenant constants le débit d'entrée de dihydrogène, la taille moyenne des grains de catalyseur et le temps de contact.

Deux séries de mesures de vitesse sont réalisées : l'une avec 1,9 g de catalyseur, l'autre avec 4,1 g pour une même taille moyenne de grains de catalyseur.

La figure IV présente, pour ces deux séries d'expériences, les variations de R_{HDS} en fonction de la concentration en sortie de soufre total $C_{tot,s}$.

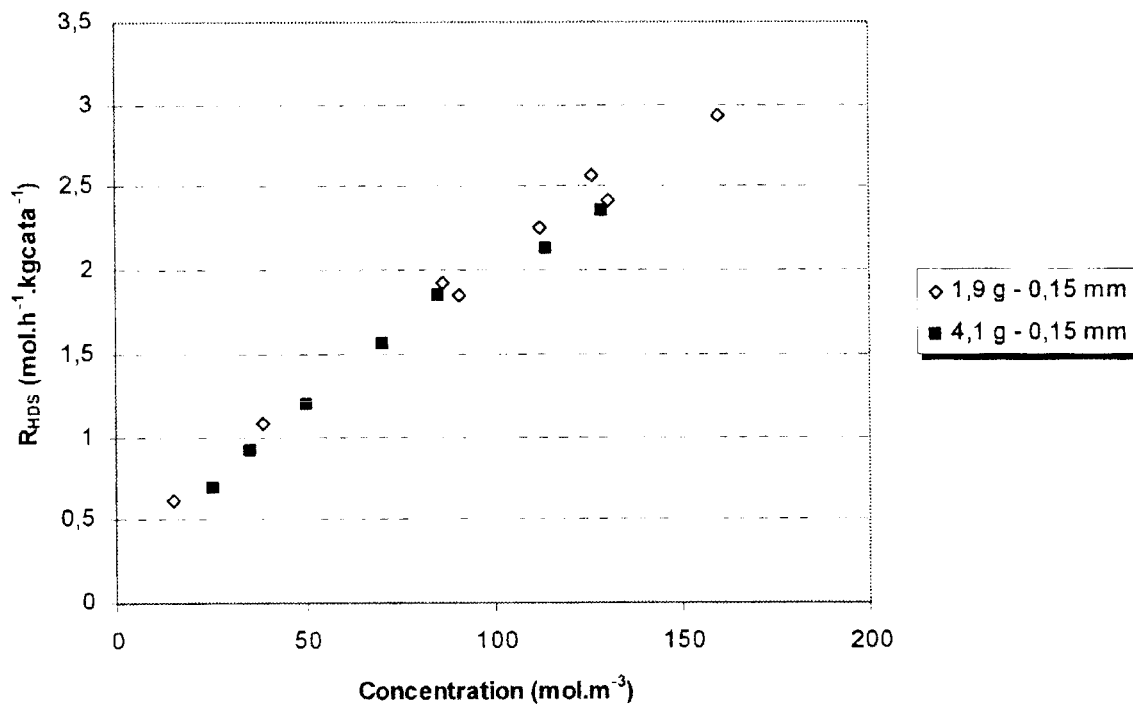


Figure IV : Vitesse d'hydrodésulfuration globale en fonction de la concentration en sortie de soufre totale pour deux masses de catalyseur.

Que peut-on déduire de ces résultats quant au régime cinétique ?

C.II.5. Influence de la taille des grains du catalyseur

On réalise une série d'expériences en maintenant constants le débit d'entrée de dihydrogène, et le temps de contact.

Deux séries de mesures de vitesse sont réalisées : l'une avec des grains de taille moyenne de 0,15 mm, l'autre avec des grains de taille moyenne de 1,25 mm.

La figure V présente, pour les deux séries d'expériences, les variations de R_{HDS} en fonction de la concentration en sortie de soufre total $C_{tot,S}$.

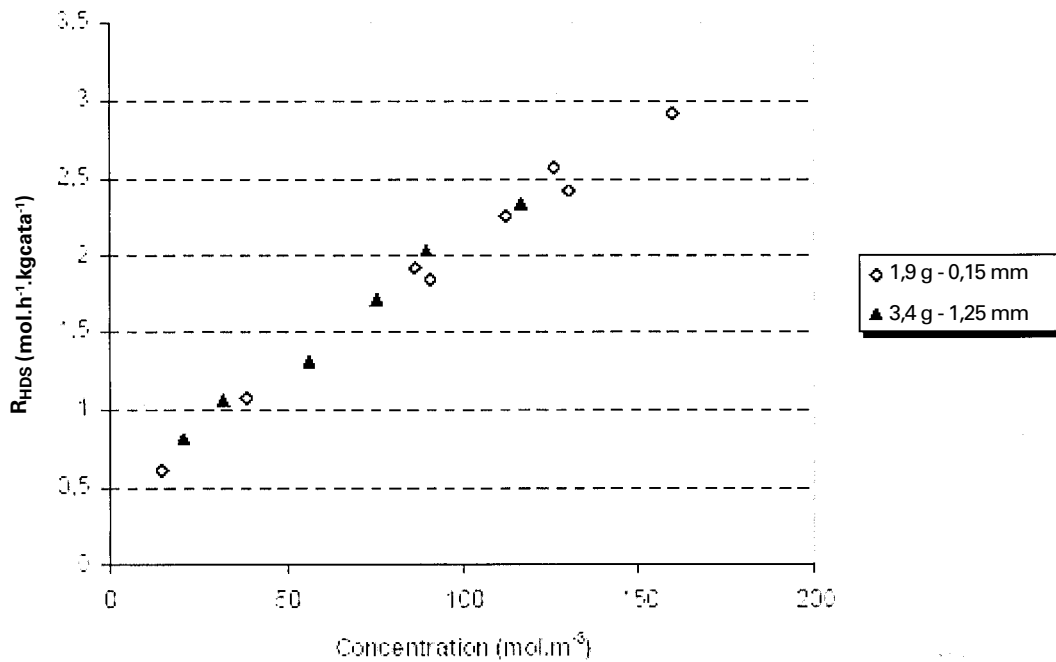


Figure V : Vitesse d'hydrodésulfuration globale en fonction de la concentration en sortie de soufre totale pour deux tailles moyennes de grains de catalyseur.

Que peut-on en déduire de ces résultats quant au régime cinétique ?

FIN DU PREMIER PROBLEME.

T.S.V.P.

SECOND PROBLEME

SPECTROSCOPIE ATOMIQUE

Les principaux résultats et définitions de mécanique quantique ainsi que les constantes nécessaires aux applications numériques sont fournis en annexe à la fin de l'énoncé.

Partie A. Trois modèles simples : hamiltoniens monoélectroniques.

Pour cette partie, on utilisera un jeu de coordonnées sphériques (R, θ, ϕ) pour décrire le comportement quantique des particules étudiées.

On rappelle l'équation de Schrödinger indépendante du temps donnant la fonction d'onde $\Psi(R, \theta, \phi)$ associée à une particule de masse M :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Dans cette expression, E désigne l'énergie de la particule et \hat{H} désigne son opérateur hamiltonien, lequel s'exprime en fonction du potentiel $\hat{V}(R, \theta, \phi)$ auquel est soumis la particule selon :

$$\hat{H}\Psi = -\frac{\hbar^2}{2M}\Delta\Psi + \hat{V}\Psi$$

A.I. Particule en rotation : cas à une dimension.

On considère un électron de masse m_e astreint à se déplacer sur un anneau de rayon R situé dans le plan (xy) perpendiculaire à un axe z , et centré à l'origine O d'un repère. Cette particule n'est soumise à aucun potentiel.

A.I.1. *Approche quantique.*

A.I.1.a. Expliquer simplement pourquoi un tel système peut servir à décrire un électron π dans un système conjugué cyclique. A quoi correspond alors la grandeur R ?

A.I.1.b. Donner l'expression du laplacien du système.

A.I.1.c. Donner l'expression de l'hamiltonien du système et celle de l'équation de Schrödinger associée.

A.I.1.d. Vérifier que les solutions de cette équation sont de la forme :

$$\Psi(\varphi) = B \exp(ik\varphi)$$

B étant une constante, préciser la valeur de k^2 en fonction de \hbar , R , m_e et E (énergie associée au système).

A.I.1.e. Déduire la valeur de B de la condition de normalisation appliquée à Ψ .

A.I.1.f. Quelle relation existe-t-il entre $\Psi(\phi)$ et $\Psi(\phi + 2\pi)$? En déduire les valeurs possibles du nombre k .

A.I.1.g. Quelles sont alors les valeurs possibles de l'énergie ? Montrer que, à une exception que l'on précisera, chaque niveau est dégénéré deux fois : quelles sont les fonctions d'onde associées ?

A.I.1.h. Quelle est l'interprétation physique (au sens de la mécanique classique) de l'existence de dégénérescences dans ce système ?

A.I.2. *Applications.*

On assimile les niveaux énergétiques trouvés dans le cadre du modèle précédent à des niveaux énergétiques orbitaux. Dans cette hypothèse, chaque niveau peut "recevoir" deux électrons et l'énergie totale du système consiste simplement en la somme des énergies orbitales de chaque électron.

A.I.2.a. On considère le système π de la molécule de benzène C_6H_6 . Combien ce système contient-il d'électrons ?

A.I.2.b. Dans le cadre du modèle considéré dans cette partie, indiquer quel serait le remplissage orbitalaire correspondant au système π du benzène.

A.I.2.c. On considère une transition électronique à un seul électron. Quel serait alors le remplissage orbitalaire correspondant au premier état excité du benzène ?

A.I.2.d. En déduire l'expression littérale ΔE de la première énergie électronique d'absorption du benzène.

A.I.2.e. Proposer un remplissage électronique pour l'anion cyclopropényle, le cyclobutadiène, l'anion cyclopentadiényle et le cyclooctatétrène. A quelle règle électronique bien connue en chimie organique ces remplissages vous font-ils penser ?

A.II. Particule en rotation : cas à deux dimensions.

On considère maintenant un électron de masse m_e astreint à se déplacer sur une sphère de rayon R . Cette particule n'est soumise à aucun potentiel.

A.II.1. Expliquer pourquoi ce système est "à deux dimensions".

A.II.2. On rappelle que les fonctions propres associées à l'opérateur \hat{L}^2 sont les harmoniques sphériques, notées $Y_{\ell,m}$. Elles dépendent des deux nombres quantiques ℓ et m .

A.II.2.a. Rappeler quelles sont, en fonction du nombre quantique ℓ , les valeurs propres de l'opérateur \hat{L}^2 .

A.II.2.b. Quelles sont les valeurs possibles pour le nombre quantique m ?

A.II.2.c. En déduire la dégénérescence de chaque fonction $Y_{\ell,m}$. On notera cette dégénérescence $D(\ell)$.

A.II.3. Donner l'expression de l'hamiltonien du système en fonction de R , m_e et de l'opérateur \hat{L}^2 .

A.II.4. Vérifier que les harmoniques sphériques sont solutions de l'équation de Schrödinger associée. Exprimer les énergies associées en fonction de m_e , R , h et du nombre quantique ℓ .

Dans la suite, on procède comme à la question A.I.2 en considérant que chaque niveau ℓ peut accueillir $2D(\ell)$ électrons.

On considère ici la molécule de footballène de stoechiométrie C_{60} et dont la structure figure sur le schéma suivant, à gauche :



On se restreint au système π : la partie droite du schéma précédent fait apparaître une des orbitales de type $2p$ du carbone intervenant dans la description du système π .

A.II.5. Justifier le fait que le modèle considéré ici peut servir à modéliser C_{60} . Que représente R ? Combien d'électrons π y a-t-il à considérer ?

A.II.6. Quelle est alors la configuration électronique fondamentale du footballène dans ce modèle ?

A.II.7. C_{60} est soluble dans certains solvants et donne des solutions colorées.

A.II.7.a. Montrer que ΔE , première énergie de transition électronique π - π^* de C_{60} , s'exprime selon :

$$\Delta E = \frac{3h^2}{2\pi^2 m_e R^2}$$

A.II.7.b. A quel intervalle d'énergie correspond, grossièrement, une absorption électronique dans le domaine visible du spectre électromagnétique ? En déduire une borne supérieure et une borne inférieure du rayon R de la sphère considérée ici comme modèle du footballène.

A.II.7.c. Procéder à l'application numérique et commenter les valeurs obtenues sachant que la valeur expérimentale du rayon de C_{60} est de l'ordre de 0,35 nm.

A.III. Atome d'hydrogène.

Dans toute cette partie, on néglige l'énergie cinétique des noyaux devant celle des électrons.

A.III.1. Quel est le nom usuellement donné à cette approximation ? Sur quelle considération physique repose-t-elle ?

A.III.2. Écrire l'hamiltonien \hat{H}^0 relatif à l'atome d'hydrogène.

A.III.3. Rappeler, sans démonstration, l'expression des énergies E_n relatives à ce système. On les exprimera en fonction d'un nombre quantique n dont on précisera les valeurs possibles et d'une constante C dont on précisera la valeur en électron-volt.

A.III.4. Indiquer comment, expérimentalement, on peut déterminer la valeur de la constante C .

A.III.5. On rappelle que les fonctions d'onde associées à E_n se mettent sous la forme :

$$\Psi_{nlm} = R_{nl}(R) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

A.III.5.a. On considère l'atome d'hydrogène dans son état fondamental. Que valent alors L , nombre quantique associé à l'opérateur \hat{L}^2 , carré du moment cinétique orbital, et S , nombre quantique associé à l'opérateur \hat{S}^2 , carré du moment de spin total ? En déduire la notation du terme spectroscopique fondamental de l'atome d'hydrogène.

A.III.5.b. On considère ici la première puis la seconde configuration électronique excitée de l'atome d'hydrogène. Que valent L et S dans ces cas ? Comment les termes spectroscopiques associés à ces états sont-ils notés ?

A.III.6. En l'absence de toute considération de règle de sélection, exprimer en fonction de la constante C définie à la question A.III.3 la valeur des énergies des deux premières transitions de l'atome d'hydrogène à partir de son état fondamental.

A.III.7. On observe expérimentalement que la transition vers le second état électroniquement excitée est en fait constituée de deux raies proches en énergie.

Pour rendre compte de ce fait, on rajoute à l'hamiltonien \hat{H}^0 introduit à la question A.III.2 le terme de couplage spin-orbite suivant, dans lequel A est une constante :

$$\hat{H}' = A \hat{L} \cdot \hat{S}$$

On notera \hat{J}^2 l'opérateur associé au carré du moment cinétique total :

$$\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$$

On associera à l'opérateur \hat{J}^2 le nombre quantique J.

A.III.7.a. Exprimer \hat{J}^2 en fonction de \hat{L}^2 et \hat{S}^2 .

A.III.7.b. En déduire l'expression de \hat{H}' en fonction de A, \hat{J}^2, \hat{L}^2 et \hat{S}^2 .

A.III.7.c. En déduire, en fonction de J, L, S, h et A , les valeurs propres de l'opérateur \hat{H}' .

A.III.7.d. Les nombres quantiques L et S étant fixés, quelles sont les valeurs possibles pour le nombre quantique J ?

A.III.8. Montrer que l'opérateur \hat{H}' n'implique aucune levée de dégénérescence sur les termes spectroscopiques issus de la configuration fondamentale et de la première configuration électronique excitée de l'atome d'hydrogène.

A.III.9. Montrer par contre que le terme spectroscopique issu de la seconde configuration excitée de l'atome d'hydrogène se scinde par en deux niveaux. Quelle est la dégénérescence de chacun d'eux ?

A.III.10. Indiquer comment la connaissance de la position des deux raies mentionnées à la question A.III.7 permet d'avoir accès à la constante A .

A.III.11. On parle souvent du « doublet » du sodium. Expliquer cette expression au vu de ce qui précède. On rappelle que le numéro atomique de l'atome de sodium est 11.

A.IV. L'atome d'hydrogène (très !) perturbé.

Quand un atome d'hydrogène est "plongé" dans un plasma, son hamiltonien doit être modifié afin de tenir compte des propriétés particulières de son environnement. Un modèle simple consiste à utiliser un *potentiel de Yukawa*. Dans cette approche, il convient de remplacer le potentiel coulombien intervenant à la question A.III.2 par le potentiel :

$$\hat{V}(R) = -q^2 \frac{\exp(-\lambda R)}{4\pi\epsilon_0 R}$$

où λ est une constante réelle positive, q désignant la charge de l'électron.

A.IV.1. Qu'appelle-t-on un plasma ?

A.IV.2. Expliciter en quelques lignes l'origine physique de la forme de cet hamiltonien.

A.IV.3. En utilisant un développement limité au premier ordre de $\hat{V}(R)$, montrer que l'hamiltonien complet du système prend la forme :

$$\hat{H} = \hat{H}^{\circ} + \lambda \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}$$

où \hat{H}° est l'hamiltonien relatif à l'atome d'hydrogène non perturbé par le plasma et introduit à la question A.III.2.

A.IV.4. Montrer que les fonctions propres de \hat{H}° sont également fonctions propres de \hat{H} .

A.IV.5. On note :

$$\Delta E_{nlm} = \langle \psi_{nlm} | \hat{H} | \psi_{nlm} \rangle - \langle \psi_{nlm} | \hat{H}^{\circ} | \psi_{nlm} \rangle$$

Montrer que cette grandeur est indépendante de n, ℓ et m.

A.IV.6. En déduire que, plongé dans un plasma, l'atome d'hydrogène voit tous ses niveaux orbitaux décalés.

A.IV.7. *Application.*

On rappelle qu'un "état lié" de l'atome d'hydrogène est un état dans lequel l'électron est effectivement "lié" au proton. De tels états impliquent que l'électron se trouve dans des orbitales d'énergie négative : si l'énergie devient positive ou nulle, il y a ionisation du système.

A.IV.7.a. Déduire des questions précédentes que, dans un plasma, le potentiel d'ionisation de l'atome d'hydrogène est modifié par rapport à la valeur qu'il a dans le vide. Montrer qu'il peut même s'annuler pour une valeur de λ que l'on précisera. Quelle serait la conséquence physique de ce fait ?

A.IV.7.b. En l'absence de plasma, expliquer pourquoi l'atome d'hydrogène possède une "infinité dénombrable" (expression à prendre au sens mathématique) d'états liés.

A.IV.7.c. Montrer que dans un plasma caractérisé par $\lambda_i = -0.1 C (4\pi\epsilon_0)/q^2$ où C est la constante définie à la question A.III.3, l'atome d'hydrogène ne possède plus que quelques niveaux liés. Quels sont-ils ?

Partie B. Deux électrons actifs : carbone et cation du bismuth

Dans toute la suite, on appelle électrons actifs des électrons appartenant à une sous-couche électronique incomplètement remplie.

On s'intéresse dans cette partie à deux systèmes atomiques, isoélectroniques de valence, présentant deux électrons actifs, l'atome de carbone C et l'ion du bismuth Bi^+ .

B.I. Atome de carbone.

B.I.1. Préciser le numéro atomique Z de l'atome de carbone. Quelle est sa configuration électronique fondamentale ? Sur quelle(s) règle(s) s'appuie-t-on pour la déterminer ?

B.I.2. Citer trois systèmes (atomes, anions ou cations) isoélectroniques de l'atome de carbone. Citer trois autres systèmes (atomes, anions ou cations) isoélectroniques *de valence* de l'atome de carbone.

B.I.3. *Micro-états.*

On appelle micro-état chacune des fonctions d'onde susceptibles de rendre compte des différents états physiquement significatifs issus de la configuration électronique fondamentale de l'atome de carbone. Chacun de ces micro-états est défini par la donnée de cinq nombres quantiques (n, s, ℓ, m_ℓ, m_s) pour chaque électron actif.

B.I.3.a. Préciser quelles sont, pour un électron, les valeurs possibles des nombres quantiques n, s, ℓ, m_ℓ et m_s .

B.I.3.b. Dans le cas d'un système à deux électrons actifs, notés 1 et 2, quel serait le 10-uplet (micro-état) caractérisant le système ?

B.I.3.c. En l'absence de toute règle de restriction, en déduire qu'une configuration électronique de type np^2 génère *a priori* 36 micro-états.

B.I.3.d. Dans le cas où les deux électrons sont considérés comme "actifs et équivalents", notion d'équivalence que l'on précisera, comment peut-on ramener sans ambiguïté l'expression de ce 10-uplet à une notation en 4-uplet ?

B.I.4. *Indiscernabilité.*

B.I.4.a. Rappeler à quelle famille de particules les électrons appartiennent : fermions ou bosons ? D'un point de vue du spin, comment se distinguent ces deux familles ?

B.I.4.b. Comment le principe de Pauli relie-t-il alors les deux fonctions d'onde à deux électrons numérotés 1 et 2, à savoir $\Psi(1,2)$ et $\Psi(2,1)$?

B.I.4.c. En déduire pourquoi, dans le cas d'un système à 2 électrons actifs équivalents notés 1 et 2, on a l'équivalence des micro-états :

$$(m_\ell^1, m_s^1, m_\ell^2, m_s^2) = (m_\ell^2, m_s^2, m_\ell^1, m_s^1)$$

B.I.4.d. En déduire qu'il y a moins de 36 micro-états à considérer pour une configuration électronique np^2 .

B.I.5. *Principe d'exclusion de Pauli.*

B.I.5.a. Quelle est, dans sa formulation la plus générale, ce principe ?

B.I.5.b. En utilisant la notation introduite à la question B.I.4.c, donner un exemple de micro-état qui ne respecterait pas ce principe.

B.I.5.c. Expliquer alors brièvement pourquoi le théorème d'addition des moments cinétique ne peut pas être utilisé pour déterminer le moment orbital total et le moment de spin total d'un système à plusieurs électrons actifs équivalents.

B.I.6. *Termes spectroscopiques d'une configuration p^2 .*

B.I.6.a. Au vu de ce qui précède, indiquer, selon la notation $(m_l^1, m_s^1, m_l^2, m_s^2)$, quels sont les 15 micro-états physiquement significatifs issus d'une configuration $2p^2$.

B.I.6.b. Montrer, en vous appuyant simplement sur les dégénérescences, que ce tableau de 15 états est compatible avec la génération des trois termes spectroscopiques suivants : 3P , 1D et 1S .

On admettra pour la suite que cette configuration génère bien les seuls termes 3P , 1D et 1S .

B.I.7. *Règle de Landé.*

B.I.7.a. Montrer comment, du fait du couplage spin-orbite introduit à la question A.III.7, chacun de ces trois termes spectroscopiques voit, ou non, sa dégénérescence partiellement levée.

B.I.7.b. Dans le cadre du modèle de couplage spin-orbite considéré jusqu'ici, chaque niveau énergétique est caractérisé par le triplet de nombres quantiques L , S et J et l'énergie $E(L, S, J)$. On introduit la grandeur $\Delta E(J)$ définie par :

$$\Delta E(J) = E(L, S, J + 1) - E(L, S, J)$$

Montrer que, pour un terme spectroscopique donné, on a la relation :

$$\Delta E(J) = A(J + 1)$$

Cette relation porte le nom de règle des intervalles de Landé.

B.I.8. *Diagramme énergétique de l'atome de carbone.*

B.I.8.a. Rappeler l'énoncé des deux premières règles de Hund. La troisième règle est rappelée en annexe.

B.I.8.b. Regrouper l'ensemble des résultats précédents en proposant un diagramme énergétique des premiers niveaux d'énergie de l'atome de carbone issus de la configuration p^2 . On réservera une page entière à ce diagramme qui sera complété dans la question B.II.

B.I.8.c. L'expérience montre que les 3 premiers niveaux de l'atome de carbone issus de la configuration électronique fondamentale se trouvent aux énergies 0, 16 et 43 cm^{-1} , le niveau fondamental étant pris comme référence d'énergie. La règle de Landé est-elle ici vérifiée ?

B.II. Spectre électronique de l'atome de carbone.

On admet que l'écart énergétique entre les orbitales atomiques 2p et 3s de l'atome de carbone est grand devant l'écart énergétique entre les orbitales atomiques 2s et 2p.

B.II.1. Quelle est alors la première configuration électronique excitée de l'atome de carbone ?

B.II.2. En appliquant strictement les deux premières règles de Hund, quel est le terme spectroscopique fondamental généré par une configuration électronique p^3 ?

On admet que les deux autres termes générés par une configuration p^3 sont 2P et 2D .

B.II.3. Quels sont alors les termes spectroscopiques issus de la configuration électronique considérée à la question B.II.1. Les classer énergétiquement et compléter le diagramme initié à la question B.I.8.b.

B.II.4. Compléter ce diagramme en faisant apparaître les niveaux de spin-orbite pour les termes issus de la configuration électronique excitée. On admettra qu'il n'y a pas de croisement entre niveaux issus de termes spectroscopiques ou de configurations électroniques distincts et on utilisera la troisième règle de Hund dans l'hypothèse "sous-couche moins que demi-pleine".

B.II.5. *Spectroscopie électronique.*

B.II.5.a. Les premiers niveaux énergétique de l'atome de carbone correspondent aux énergies suivantes, l'énergie du terme du niveau fondamental étant pris comme référence :

$$0, 16, 43, 10193, 21648, 33735, 64087, 64090, 64091, \\ 75254, 75255, 75256, 97878, 105799, 119878 \text{ cm}^{-1}$$

Ces valeurs sont-elles en accord qualitatif avec le diagramme énergétique établi ?

B.II.5.b. On considère la possibilité de réaliser entre ces niveaux des transitions dipolaires électriques à un photon. Rappeler les règles de sélection qui doivent être appliquées à ce type de transitions.

B.II.5.c. On suppose que seul le niveau de structure fine fondamental de la configuration électronique fondamentale est peuplé. Quelles sont alors les transitions électroniques permises en absorption à partir de ce niveau ?

B.II.5.d. On n'observe pas, expérimentalement, d'absorption à 97878 cm^{-1} ; par contre on en observe une à 105799 cm^{-1} . Qu'en déduire relativement au diagramme tracé à la question B.II.4 ?

B.III. Le cation Bi^+ .

L'atome de bismuth, "métal lourd" sujet aux effets relativistes, est caractérisé par $Z = 83$.

B.III.1. Vérifier que la configuration électronique du cation Bi^+ est de type $ns^2 np^2$.

Du fait de la perturbation induite par les effet relativistes qui stabilisent particulièrement les électrons ns^2 , on admet que l'écart énergétique entre les orbitales atomiques np et $(n+1)s$ de l'atome de bismuth est faible devant l'écart énergétique entre les orbitales atomiques ns et np .

B.III.2. Quelle est alors la première configuration électronique excitée du cation Bi^+ ? Quel(s) terme(s) spectroscopique(s) génère-t-elle ?

B.III.3. Positionner sur un diagramme énergétique l'ensemble des termes spectroscopiques (L, S) et des niveaux de spin-orbite (L, S, J) issus des deux configurations électroniques considérées. On admettra qu'il n'y a pas de croisement entre niveaux issus de termes spectroscopiques ou de configurations électroniques distincts et on utilisera la troisième règle de Hund dans l'hypothèse "sous-couche moins que demi-pleine".

B.III.4. Les énergies des neuf plus bas niveaux du cation Bi^+ sont expérimentalement les suivantes :

$$0, 13324, 17030, 33963, 44173, 69133, 69598, 88769 \text{ et } 89883 \text{ cm}^{-1}$$

Les 5 premiers niveaux sont attribués à la configuration fondamentale et les 4 derniers à la configuration excitée. Attribuer à chacune de ces neuf valeurs le niveau électronique qui lui revient.

B.III.5. La règle de Landé est-elle vérifiée pour les niveaux de spin-orbite issus du terme spectroscopique fondamental ?

B.III.6. *Couplage j-j.*

Dans la suite de cette partie, on abandonne le schéma de couplage spin-orbite de type L-S utilisé jusqu'ici (couplage Russel-Saunders) qui considère chaque électron individuel comme caractérisé par les 5 nombres quantiques n, ℓ, s, m_ℓ et m_s .

On considère désormais le couplage j-j. Dans cette approche, les niveaux de spin-orbite sont obtenus non plus en couplant ensemble le spin et le moment orbital totaux des électrons actifs, mais en couplant chaque moment orbital individuel avec le spin de l'électron considéré pour obtenir un moment individuel \hat{j} . Chaque électron est alors caractérisé par les 5 nombres quantiques n, ℓ, s, j et m_j .

Dans un second temps, on couple ces moments individuels entre eux pour obtenir un moment total caractérisé par un nombre quantique J. Dans le cas d'un système à deux électrons actifs 1 et 2, les niveaux sont alors écrits sous la forme $(j_1 j_2)_J$.

B.III.6.a. Déterminer le(s) nombre(s) quantique(s) j associé(s) au moment total d'un électron s puis d'un électron p.

B.III.6.b. Montrer que le schéma de couplage j-j appliqué à une configuration électronique $s^1 p^1$ produit les 4 niveaux notés : $(p_{1/2} s_{1/2})_0$; $(p_{1/2} s_{1/2})_1$; $(p_{3/2} s_{1/2})_2$ et $(p_{3/2} s_{1/2})_1$.

B.III.6.c. Dans le cas d'une configuration p^2 , les deux niveaux $(p_{1/2} p_{1/2})_1$ et $(p_{3/2} p_{3/2})_3$ n'existent pas. Pourquoi ? On admettra que le niveau $(p_{3/2} p_{3/2})_1$ n'existe pas non plus.

B.III.6.d. Quels sont les cinq autres niveaux possibles ?

B.III.7. *Classement énergétique des niveaux issus du couplage j-j.*

Pour classer les niveaux j-j issus des deux configurations considérées, on va s'appuyer sur les règles suivantes :

- corrélation avec le couplage L-S : le nombre quantique J est le seul à rester "bon nombre quantique" quand on passe continûment du couplage L-S au couplage j-j en augmentant le numéro atomique Z. En conséquence, pour une configuration électronique initiale donnée, l'ordre des niveaux en fonction de J doit être le même dans les deux schémas de couplage,
- s'il y a plusieurs possibilités d'attribution pour un J donné, on admettra que les couples $(j_1, j_2)_J$ présentant les plus faibles j_1 et/ou j_2 sont les plus bas en énergie.

B.III.7.a. Classer énergétiquement les cinq niveaux j-j issus de la configuration fondamentale de Bi^+ .

B.III.7.b. Même question pour les niveaux issus de la configuration excitée.

B.III.7.c. Reporter sur un diagramme énergétique semi-quantitatif l'ensemble des niveaux j-j considérés. On admettra que, pour une configuration électronique donnée, les niveaux $(j_1, j_2)_J$ caractérisés par des valeurs identiques de j_1 et j_2 sont très séparés des niveaux caractérisés par des valeurs différentes de j_1 et j_2 . On admettra également que des niveaux issus de configurations électroniques différentes ne se croisent pas.

B.III.8. En déduire que le schéma de couplage j-j constitue une meilleure approche que le couplage L-S pour la description de Bi^+ .

B.III.9. Préciser, de façon qualitative, quelle est la différence conceptuelle distinguant les deux schémas de couplage spin-orbite. On pourra en particulier s'appuyer sur l'expression de l'hamiltonien atomique polyélectronique et sur les ordres de grandeurs relatifs des différents termes qui le composent.

FIN DU SECOND PROBLEME

FIN DU SUJET

NB. L'annexe relative au second problème est à la suite.

ANNEXE RELATIVE AU SECOND PROBLEME.

1- Définition des coordonnées sphériques :



2- Expression du laplacien en coordonnées sphériques :

Dans ce système de coordonnées, l'expression du laplacien appliqué à une fonction $\Psi(R,\theta,\phi)$ est la suivante :

$$\Delta\Psi = \nabla^2\Psi = \frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} (R\Psi) + \frac{1}{R^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial\Psi}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{R^2 \sin^2\theta} \frac{\partial^2\Psi}{\partial\phi^2}$$

3- Expression de l'opérateur \hat{L}^2 en coordonnées sphériques :

L'expression de l'opérateur \hat{L}^2 , carré du moment cinétique orbital, appliquée à la fonction $\Psi(R,\theta,\phi)$ est donnée par :

$$\hat{L}^2\Psi = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial\Psi}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2\Psi}{\partial\phi^2} \right]$$

4- Fonctions propres et valeurs propres de l'opérateur \hat{L}^2 :

On admet que les fonctions propres l'opérateur \hat{L}^2 , carré du moment cinétique orbital, sont les harmoniques sphériques. Notées $Y_{\ell,m}(\theta,\phi)$, elles dépendent de deux nombres quantiques ℓ et m . Les propriétés suivantes sont vérifiées :

- ℓ est supérieur ou égal à zéro
- ℓ étant fixé, m_ℓ varie de $-\ell + \ell$ par pas de 1
- $\hat{L}^2 Y_{\ell,m} = \hbar^2 \ell(\ell+1) Y_{\ell,m}$

5- Moment cinétique :

On considère un moment cinétique \hat{J} . On admet qu'il est caractérisé par les nombres quantiques (J, m_J) qui respectent les propriétés suivantes :

$$J \geq 0$$
$$-J \leq m_J \leq +J \quad \text{par pas de 1}$$

Par ailleurs, on rappelle que les valeurs propres de l'opérateur \hat{J}^2 , carré de l'opérateur \hat{J} , s'expriment sous la forme : $\hbar^2 J(J+1)$

6- Théorème d'addition des moments cinétiques :

On considère \hat{J}_1 et \hat{J}_2 , deux moments cinétiques (moments orbitaux ou moments de spin) caractérisés par les nombres quantiques (J_1, m_1) et (J_2, m_2) .

On admet que la résultante :

$$\hat{J} = \hat{J}_1 + \hat{J}_2$$

est encore un moment cinétique, caractérisé par les nombres quantiques (J, m_J) et que ceux-ci vérifient :

$$|J_1 - J_2| \leq J \leq |J_1 + J_2| \quad \text{par pas de 1}$$
$$-J \leq m_J \leq +J \quad \text{par pas de 1}$$

7- Troisième règle de Hund :

A l'intérieur d'un multiplet (c'est-à-dire pour un terme spectroscopique donné et bien caractérisé par les nombres quantiques L et S), les termes de structures fines s'ordonnent selon la règle suivante :

- si le terme spectroscopique provient d'électrons formant une sous-couche électronique *moins que demi-pleine*, l'énergie des termes de spin-orbite augmente avec J ;
- c'est l'ordre inverse pour une sous-couche *plus que demi-pleine*.

8- Constantes numériques :

$$\hbar = h/2\pi$$

constante de Planck : $h = 6,62 \times 10^{-34}$ J.s

vitesse de la lumière dans le vide : $c = 3,0 \times 10^8$ m.s⁻¹

masse de l'électron : $m_e = 9,11 \times 10^{-31}$ kg

masse du proton : $m_p = 1,673 \times 10^{-27}$ kg

masse du neutron : $m_n = 1,675 \times 10^{-27}$ kg

charge de l'électron : $q = -1,602 \times 10^{-19}$ C

charge du proton : $e = -q$